

UNIVERSITÉ DE CLERMONT
FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

Année 1970

1E

THÈSES

pour le

DOCTORAT EN PHARMACIE
(Diplôme d'État)

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES PUBLIQUEMENT LE 21 MARS 1970

par

Denise PÉPIN

Pharmacien

Née le 8 Avril 1936
à Barcelone (Espagne)

1^{er} Sujet

APPLICATION DE LA SPECTROGRAPHIE D'ÉMISSION A L'ÉTUDE DES ÉLÉMENTS TRACES DES EAUX MINÉRALES

2^e Sujet

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Président : Monsieur MEYNIEL, Doyen

Membres du Jury {
Madame BLANQUET, Professeur Honoraire
Monsieur BERGER, Professeur
Monsieur ALFIERI, Professeur

Année 1970

THÈSES

pour le
DOCTORAT EN PHARMACIE
(Diplôme d'État)

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES PUBLIQUEMENT LE 21 MARS 1970

par

Denise PÉPIN

Pharmacien

Née le 8 Avril 1936
à Barcelone (Espagne)

1^{er} Sujet

APPLICATION DE LA SPECTROGRAPHIE D'ÉMISSION A L'ÉTUDE DES ÉLÉMENTS TRACES DES EAUX MINÉRALES

2^e Sujet

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Président : Monsieur MEYNIEL, Doyen

Membres du Jury

{
Madame BLANQUET, Professeur Honoraire
Monsieur BERGER, Professeur
Monsieur ALFIERI, Professeur



Doyen M. MEYNIEL.
Assesseur M. COULET.

Doyen honoraire M. CUVELIER.
Directeur honoraire M. MERLE.
Professeurs honoraires Mme BLANQUET - M. BUREAU -
M. POMME - M. WILLEMIN-CLOG.

I. — PROFESSEURS TITULAIRES

MM. BARRIER Clinique chirurgicale A.
BASTIDE Chimie biologique et Pharmacodynamie.
BAUDON Clinique obstétricale.
BERGER Chimie analytique.
BERGERON Pathologie médicale.
COULET Botanique et Microbiologie.
CUVELIER Hydrologie et Climatologie.
DASTUGUE Biochimie médicale.
DAUPHIN Chimie pharmaceutique et Toxicologie.
DELAGE Anatomie pathologique.
FEBVRE Pharmacie galénique.
GERMAIN Clinique chirurgicale B.
GRAS Clinique médicale A.
JACQUEMET Technique chirurgicale.
JALLUT Séméiologie médicale.
LATAIX Pathologie chirurgicale.
MERCIER Anatomie.
MEYNIEL Biophysique médicale.
MOLINA Clinique Pneumo-Phtisiologie.
PETIT Médecine légale et Médecine sociale.
POROT Clinique neurologique et psychiatrique.
POURRAT Matière médicale.
Mlle RAMPON Thérapeutique.
MM. ROUHER Clinique ophtalmologique.
TERRASSE Clinique médicale B.
THIÉBLOT Physiologie.
THOMAS Clinique Oto-Rhino-Laryngologique.
TRONCHE Pharmacie chimique.
TURCHINI Histologie et Embryologie.
VAURS Bactériologie et Hygiène.

II. — PROFESSEURS TITULAIRES A TITRE PERSONNEL

MM. ALFIERI Biophysique médicale.
CHAMPEIX Médecine légale et Médecine du travail.
VIALLET Electro-radiologie.

III. — PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle	CHATONIER	Chimie minérale et Minéralogie.
MM.	CLUZEL	Bactériologie.
	DUCHENE-MARULLAZ	Physiologie.
Mme	GAILLARD	Physique pharmaceutique.
MM.	MENUT	Pédiatrie et Puériculture.
	PIGNIDE	Médecine générale.

IV. — MAITRES DE CONFÉRENCES AGRÉGÉS

MM.	ANDRAUD	Toxicologie.
	COUQUELET	Pharmacie chimique.
Mme	MOINADE	Médecine générale et Thérapeutique.
Mme	PETIT	Chimie analytique.
Mme	POURRAT	Matière médicale.
MM.	RAYNAUD	Pédiatrie.
	VENRIES DE LAGUILLAUMIE . .	Anatomie pathologique.

V. — AGRÉGÉS

MM.	FOURRIER	Orthopédie.
	HOUDARD	Chirurgie générale.
	JANNY	Neuro-chirurgie.
	RENARD	Pneumo-phtisiologie.
	TOURNILHAC	Neurologie et Psychiatrie.

VI. — DÉLÉGUÉS DANS LES FONCTIONS DE MAITRES DE CONFÉRENCES

MM.	BOUCHER	Physiologie.
	GENTOU	Biochimie médicale.
	MALET	Histologie et Embryologie.
	MARCHEIX	Médecine générale et Thérapeutique.
	PLAGNE	Cancérologie.

Attaché principal M. BERTHON.

Conservateur de la bibliothèque . . M. ARCHIMBAUD.

La Faculté décide que les opinions émises dans les travaux et mémoires présentés à l'occasion d'une soutenance de thèse de Doctorat en Médecine ou en Pharmacie doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner ni approbation, ni improbation. (Délibération en date du 6 juin 1956.)

*A la mémoire de mon père,
à ma mère,
à tous les miens,
à mes amis.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546606_0008

AVANT-PROPOS

Nous dédions cette thèse à Mme le Professeur Blanquet ; elle nous en a inspiré le sujet. A l'origine de notre carrière elle n'a jamais cessé de s'intéresser à notre avenir et de nous prodiguer, avec bonté, ses conseils et ses encouragements affectueux. Qu'elle veuille bien trouver ici le témoignage de notre respectueuse reconnaissance et de notre profonde affection.

Ce travail a été réalisé dans les laboratoires de Physique pharmaceutique et de Biophysique.

M. le Doyen Meyniel nous a fait l'honneur de présider notre thèse. Nous lui adressons nos remerciements pour l'intérêt qu'il a constamment porté à notre travail et l'assurons de notre dévoué et respectueux attachement.

Nous tenons tout spécialement à remercier M. le Professeur Berger ; il a participé activement à l'élaboration de ce travail et nous a permis de le mener à bien grâce à la rigueur de son esprit scientifique et à l'étendue de ses connaissances.

M. le Professeur Alfieri nous a initié à la délicate technique de spectrographie d'émission et fait bénéficier de ses conseils éclairés ; nous tenons à lui exprimer ici toute notre gratitude.

Nous remercions Mme le Professeur Gaillard, qui fut notre condisciple, pour l'aide précieuse qu'elle nous a sans cesse apportée, et nous la prions de croire en notre bien vive amitié.

Nous associons à ces remerciements notre maître, M. le Professeur Coulet ; pendant nos années d'Internat il nous a formés au travail de laboratoire en nous faisant bénéficier de sa grande expérience et de son esprit critique. Qu'il trouve ici l'expression de notre gratitude et de notre fidèle attachement.

L'honnêteté scientifique et les qualités de cœur et d'esprit de Mlle Bezou ont été pour nous un exemple ; nous la prions d'accepter l'expression de notre affectueuse amitié.

C'est dans un même sentiment de reconnaissance que nous associons tous nos amis des laboratoires de Physique pharmaceutique et de Biophysique. Nos remerciements vont en particulier à notre dévouée collaboratrice Mlle Gardes qui, pour une large part, a contribué à l'élaboration de ce travail.

Nous exprimons notre respectueuse reconnaissance à tous nos maîtres de la Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie de Clermont-Ferrand.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	9
------------------------	---

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER. — Analyse par spectrographie d'émission	13
CHAPITRE II. — Éléments traces dans les eaux minérales	41

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER. — Traitement des échantillons d'eaux minérales .	47
CHAPITRE II. — Analyse spectrographique qualitative	54
CHAPITRE III. — Analyse spectrographique quantitative directe du manganèse	66

TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER. — Méthodes générales de séparation	75
CHAPITRE II. — Essais de séparation sur échangeurs d'ions.	85
CHAPITRE III. — Mise au point d'une méthode de dosage spectrographique après extraction des éléments	94
CHAPITRE IV. — Dosage spectrographique après extraction des éléments traces des eaux minérales	112
CONCLUSIONS	123

INTRODUCTION

Avant d'entreprendre cet exposé, consacré à l'étude des éléments traces dans les eaux minérales, nous pensons qu'il est indispensable de préciser la notion de traces, dont un emploi abusif est encore fréquemment relevé dans la littérature.

Le terme de « traces » désigne en principe une substance ou un élément contenus en très faible quantité dans le milieu analysé. Les limites de concentration, permettant de définir ce terme, sont extrêmement variables suivant les éléments recherchés et les milieux étudiés ; elles dépendent essentiellement de la sensibilité des méthodes analytiques mises en œuvre. Parmi les méthodes physiques ou instrumentales, la plus ancienne est la spectrographie d'émission. A l'époque de sa découverte, il y aura bientôt un siècle, elle a permis de mettre en évidence, dans les milieux les plus variés, un certain nombre d'éléments non détectés alors par les procédés chimiques classiques. Le terme d'éléments « spectrographiques » leur a d'ailleurs été très souvent attribué.

Compte tenu des progrès réalisés au cours de ces dernières décades par les méthodes physiques d'analyse, il semble que l'on puisse définir pour les éléments traces des limites de concentration de l'ordre de $1\text{ }\mu\text{g}$ à $100\text{ }\mu\text{g}$ par litre ou par kilogramme d'échantillon analysé, correspondant à 10^{-3} et 10^{-1} partie par million (p.p.m.).

A côté des éléments traces, il convient de distinguer les éléments majeurs ou dominants qui, en spectrographie, sont habituellement englobés sous le terme général de « matrice ». Il s'agit en fait de tous les autres constituants de l'échantillon analysé, de nature minérale et organique et du solvant lui-même, en ce qui concerne les échantillons liquides.

En raison de sa masse considérable, la matrice constitue un facteur de dilution très important des éléments traces, mais elle intervient également dans leur détermination par la nature de ses constituants et sa complexité. La difficulté majeure de l'analyse qualitative et quantitative des éléments traces réside donc essentiellement dans leur très faible concentration quel que soit le milieu étudié ; il est également bien connu que pour une même concentration,

un même élément contenu dans deux milieux différents, ne donnera pas forcément un signal de détection identique. Il s'ensuit donc que, pour certaines déterminations quantitatives directes des éléments traces, il est souvent nécessaire de connaître, aussi exactement que possible, la composition en éléments dominants de l'échantillon examiné. Dans le cas des eaux minérales, la matrice est généralement constituée par une solution de sels alcalins et alcalino-terreux, la fraction aqueuse représentant environ 99,5 à 99 %. Or, la sensibilité de la méthode spectrographique ne permet pas la détermination des différents éléments traces directement sur l'eau minérale. L'élimination du solvant par simple évaporation peut dans les cas les plus favorables, s'avérer suffisante pour amener les éléments traces dans des limites de concentration compatibles avec leur détection et leur dosage. Il est alors possible de réaliser des étalons de référence, reproduisant assez fidèlement la composition en éléments dominants de la « matrice initiale ».

Par contre, si la concentration est encore insuffisante, ou si la composition de la matrice s'oppose à un examen spectrographique direct, l'isolement des éléments traces s'impose entraînant la mise en œuvre de méthodes de séparation chimiques classiques. Les éléments traces séparés de leur matrice initiale se trouvent alors sous une forme chimique nouvelle, mélangés le plus souvent à un excès du réactif utilisé, minéral ou organique. L'examen spectrographique pourra s'effectuer, soit sur l'extrait obtenu, soit sur son résidu de minéralisation. Quelle que soit la solution employée, les éléments traces ainsi isolés doivent être réincorporés à une « matrice analytique » dont il est possible alors de choisir librement la composition en fonction des impératifs de l'analyse spectrographique de façon à obtenir les conditions analytiques optimales.

Les différents problèmes analytiques que nous venons d'exposer ont été rencontrés précisément dans l'étude spectrographique des eaux minérales et à leur résolution progressive correspond autant d'étapes dans le déroulement de nos recherches.

Nous avons été amenés ainsi à diviser l'exposé de nos travaux en trois parties.

— La première partie traite des généralités de l'analyse par spectrographie d'émission et de l'étude bibliographique des éléments traces des eaux minérales.

— La deuxième partie est consacrée à l'analyse spectrographique des éléments traces après simple évaporation. Les techniques de préparation d'échantillons et d'analyse en présence de la matrice initiale y sont décrites.

— Les méthodes de séparation et l'analyse spectrographique en présence d'une matrice analytique font l'objet de la troisième partie.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

ANALYSE PAR SPECTROGRAPHIE D'ÉMISSION

I. — Appareillage

A. — SOURCES D'EXCITATION.

1. — MULTISOURCE UNIVERSELLE.

- a) GÉNÉRATEUR POLYVALENT.
- b) GÉNÉRATEUR D'ÉTINCELLE.

2. — BIOANALYSEUR.

- a) ANALYSE SUR LIQUIDES.
- b) ANALYSE SUR SOLIDES.

B. — LE SPECTROGRAPHE.

C. — LE RÉCEPTEUR.

1. — TRAITEMENT DES PLAQUES.

2. — LECTURE DES PLAQUES.

II. — Méthodes d'exploitation des spectres

A. — ANALYSE QUALITATIVE.

B. — ANALYSE QUANTITATIVE.

1. — GÉNÉRALITÉS.

2. — MÉTHODES DU STANDARD INTERNE.

3. — MESURE DES RAPPORTS D'INTENSITÉ.

- a) ETALONNAGE DE L'ÉMULSION.
- b) LECTURE DES RAPPORTS D'INTENSITÉ A DENSITÉ
CONSTANTE.

4. — COURBE DE TRAVAIL.

ANALYSE PAR SPECTROGRAPHIE D'ÉMISSION

Parmi les méthodes d'analyses des traces, la spectrographie d'émission est certainement la plus ancienne et reste actuellement encore la plus employée. Le choix d'une telle méthode repose essentiellement sur deux critères majeurs, la sensibilité et la sélectivité.

La sensibilité de détection, qui permet de comparer les méthodes analytiques entre elles, peut s'exprimer de deux façons : sensibilité absolue ou sensibilité relative. Or, ces deux termes sont très rarement employés à bon escient et, comme le souligne Morrisson (10), n'ont pas reçu de « définition logique et précise ».

Si l'on admet que la sensibilité absolue correspond à la plus petite quantité d'élément décelable au stade de la mesure, c'est à elle et à elle seule, que l'on doit faire appel pour classer les méthodes analytiques d'après leur sensibilité.

La notion de sensibilité relative par contre introduit un nouveau facteur, celui de la prise d'essai, qui est souvent très différente d'une méthode à l'autre. La sensibilité relative correspond donc à la plus petite quantité d'élément décelable dans une prise d'essai donnée ou encore à la plus faible concentration décelable par la méthode analytique considérée. Elle ne permettra de comparer entre elles que des méthodes utilisant des prises d'essai du même ordre de grandeur ou la sensibilité de détection d'éléments différents par une méthode donnée.

Si l'on tient compte de ces précisions, la méthode d'analyse la plus sensible sera évidemment celle qui permettra de détecter la plus faible quantité d'élément dans la plus petite prise d'essai. Cette méthode aura donc à la fois la meilleure sensibilité de détection relative et absolue.

Si l'on se place maintenant sur le plan de la sélectivité, peu de méthodes d'analyse permettent la détection spécifique et simultanée, dans la même prise d'essai de la totalité des éléments à l'état de traces qui y sont contenus. Seules, la spectrographie d'émission et la radioactivation sont capables d'une telle performance et si l'on considère à nouveau le problème de la sensibilité, la radioactivation est la plus sensible des deux. Cependant, outre les difficultés que comporte sa mise en œuvre, sur le plan technique, l'analyse des résultats

doit résoudre également de nombreux problèmes, liés aux différents radio-isotopes formés, à leur période, ainsi qu'à la nature et à l'énergie de leur rayonnement.

En ce qui concerne la spectrographie d'émission, sa sensibilité de détection absolue la classe immédiatement après la radioactivation ; elle possède en outre une grande sélectivité et permet l'analyse qualitative et quantitative simultanée de la quasi-totalité des éléments. Cette méthode reste donc une méthode de choix dans l'analyse des éléments traces.

I. — Appareillage

La spectrographie d'émission consiste en l'étude des radiations par dispersion du rayonnement complexe, émis par les éléments contenus dans la substance analysée soumise à une excitation physique.

Cette méthode utilise un appareillage comprenant :

- un dispositif d'excitation : la source ;
- un dispositif de dispersion : le spectrographe ;
- un dispositif d'observation : le récepteur.

A. — LES SOURCES D'EXCITATION

La source est un des éléments les plus importants dans l'analyse spectrographique : selon sa puissance, elle conditionne en effet d'une part la limite de sensibilité et d'autre part l'éventail des éléments détectés ; certains éléments étant plus difficilement excitables : l'arsenic par exemple.

Nous n'envisagerons le problème que sous l'angle analytique. Nous écarterons donc volontairement de notre exposé les détails techniques concernant les dispositifs électriques pour n'examiner que les possibilités offertes par les différents types d'excitation dont nous disposons.

Nous avons utilisé un ensemble d'analyse composé de :

1. — UNE MULTISOURCE UNIVERSELLE TYPE M.S.U./655 DURR qui comprend :

a) UN GÉNÉRATEUR POLYVALENT DONT LES FONCTIONS SONT LES SUIVANTES :

— Arc continu de 1 à 5 ampères et arc continu de moyenne intensité de 3 à 15 ampères.

Ce sont des sources d'excitation thermiques de grande sensibilité ; aussi les utilise-t-on surtout pour la détection des traces. Par contre leur emploi en analyse quantitative est délicat du fait de leur instabilité qui gêne la reproductibilité.

— Arc interruptif unidirectionnel de 50 périodes par seconde. Cet arc est fondé sur le même principe que l'arc continu, mais il est interrompu 50 fois par seconde, afin d'éviter l'échauffement des électrodes et d'obtenir une meilleure stabilité. Il permet le travail sur liquide mais il est moins sensible que l'arc continu.

— Une étincelle pilotée basse tension qui réalise une excitation intermédiaire entre l'arc et l'étincelle « haute fréquence - haute tension ». C'est une

étincelle chaude qui, douée d'une grande puissance d'excitation, permet également d'obtenir une volatilisation voisine de celle de l'arc. Elle possède une sensibilité voisine de celle de l'arc et conserve la maniabilité de l'étincelle.

b) UN GÉNÉRATEUR D'ÉTINCELLES COMMANDÉES DONT LES FONCTIONS SONT LES SUIVANTES :

— Etincelle commandée « haute fréquence - haute tension » qui réalise une excitation plus électrique que thermique ; plus maniable que l'arc, elle assure une bonne reproductibilité. Sa grande puissance d'excitation permet d'obtenir des spectres d'atomes ionisés. Elle est cependant moins sensible que l'arc, car la température atteinte ne permet pas une bonne volatilisation des éléments.

2. — UN BIOANALYSEUR TYPE BIO/655.

Les générateurs permettent d'obtenir diverses excitations applicables à l'étude des solides ou des liquides. La fonction principale du bioanalyseur est l'analyse des liquides par l'intermédiaire d'une électrode tournante en forme de disque, qui s'imprègne de la solution soumise à l'analyse.

Cet appareil donne, en outre, la possibilité de contrôler complètement par voie automatique, le déroulement programmé d'une excitation durant la prise d'un spectre.

a) ANALYSE SUR LIQUIDE.

L'analyse sur liquide se fait de deux façons :

— soit avec imprégnation du disque durant toute l'excitation ;

— soit avec imprégnation préalable de durée déterminée avant l'étincelage, dans le cas de liquide inflammable par exemple. Il est d'ailleurs possible de répéter les opérations d'imprégnation et d'étincelage pour augmenter la sensibilité lorsqu'on recherche des traces dans les liquides ; le nombre de répétitions peut être prédéterminé puis commandé automatiquement.

b) ANALYSE SUR SOLIDE.

Il est possible, à l'aide du bioanalyseur, de découper le temps d'excitation en périodes de repos et de travail, afin d'éviter l'échauffement exagéré de l'échantillon. Cet échauffement présente l'inconvénient d'une part d'augmenter le fond continu dû à l'électrode portée au rouge, et d'autre part d'accélérer la volatilisation de l'échantillon, ce qui diminue le rendement de l'excitation des éléments amenés à l'état de vapeur.

B. — LE SPECTROGRAPHE

Nous utilisons le spectrographe Jobin-Yvon type Nouvelle-Zélande qui comprend :

1°) une fente à ouverture réglable et un dispositif d'éclairage de la fente (fig. 1) ;

2°) un prisme de Cornu de 65° avec un objectif de chambre formant l'image du spectre sur la plaque photographique (fig. 2).

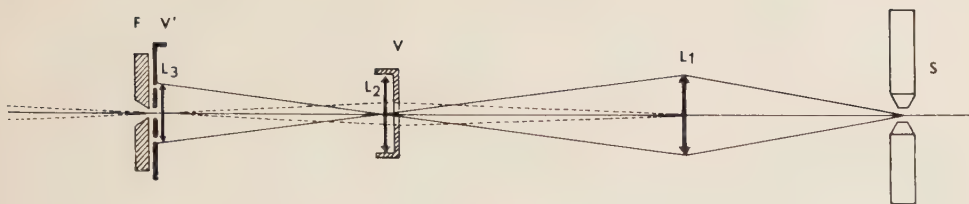


Fig. 1

F : Fente ; S : Source

L₁ : Lentille formant l'image de la source S sur le diaphragme V

L₂ : Objectif conjuguant L₁ et la fente F

L₃ : Lentille conjuguant le diaphragme V avec le prisme

V : Diaphragme de la source ; V' : Diaphragme de hauteur de fente

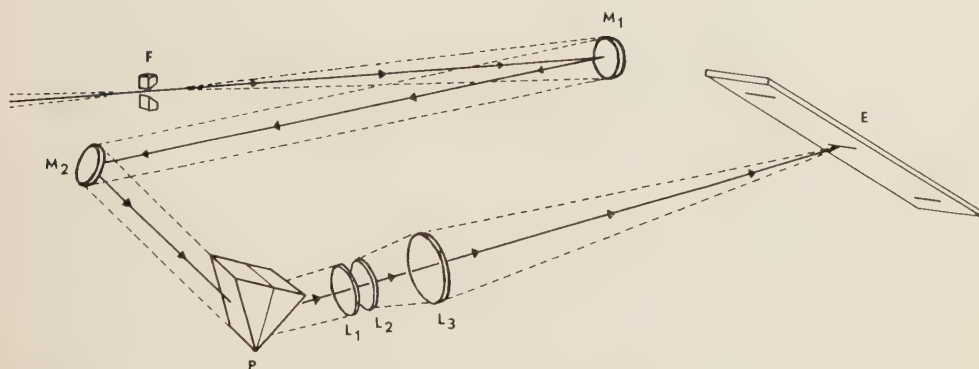


Fig. 2

F : Fente ; P : Prisme de Cornu

M₁, M₂ : Miroirs ; E : Emulsion photographique

L₁, L₂, L₃ : Lentilles d'objectif de chambre

C. — LE RÉCEPTEUR

Nous utilisons des plaques photographiques 9 × 24. Pour l'étude des plaques nous disposons d'un appareil de développement et d'un appareil de lecture.

1. — TRAITEMENT DES PLAQUES.

Les plaques sont traitées dans une chambre à développement automatique Durr.

Le développement automatique permet en effet de fixer rigoureusement la durée des diverses opérations : développement, fixage, lavage et séchage ; il assure de plus des conditions de travail rigoureusement identiques d'une plaque à l'autre. Les bacs de traitement sont immergés dans un bain-marie thermostaté ; durant toute la durée des opérations, ils sont soumis à une agitation régulière, de façon à maintenir homogène le bain de traitement sur toute la surface de la plaque. Ces conditions sont indispensables pour pouvoir réaliser une comparaison valable des densités optiques de plusieurs raies spectrales d'une même plaque.

Nous travaillons à 23° C et nous avons fixé les temps de passage à

2 mn pour le révélateur,
20 s pour le bain d'arrêt,
2 mn pour le fixateur,
5 mn pour le lavage
et 4 mn pour le séchage.

La composition chimique des différents bains est la suivante :

a) RÉVÉLATEUR :

Rhodol	2 g
Sulfite de sodium anhydre	72 g
Hydroquinone	9 g
Carbonate de sodium anhydre . . .	48 g
Bromure de potassium	4 g
Eau	Q. S.
	1000 ml

b) BAIN D'ARRÊT :

5 ml d'acide acétique pour deux litres d'eau.

c) FIXATEUR :

Fixateur radio Kodak AL₄.

On ajoute 3 à 4 gouttes de mouillant dans chaque bain.

2. — LECTURE DES PLAQUES.

Nous étudions les plaques à l'aide d'un spectroprojecteur photométrique Jobin-Yvon type NC II qui permet :

- pour les examens qualitatifs : l'observation en projection du spectre agrandi 18 fois ;
- pour les examens quantitatifs : la mesure du noircissement des raies en transmission T et en densité optique $D = \log \frac{1}{T}$ à l'aide d'une source lumineuse alimentée par un courant stabilisé et d'une cellule à couche d'arrêt ;
- l'enregistrement des mesures en lui associant un galvanomètre enregistreur type Graphispot.

II. — Méthodes d'exploitation des spectres

A. — ANALYSE QUALITATIVE

Elle est fondée sur le fait qu'un élément soumis à une excitation thermique ou électrique émet un faisceau de radiations de longueurs d'ondes déterminées qui constituent le spectre de l'élément. Le spectre est formé par les images de la fente du spectrographe, données après passage de la lumière dans le système dispersif. Chaque radiation mono-chromatique donne une image de la fente que l'on appelle « raie ».

Le spectre d'un mélange est représenté par la juxtaposition des raies des divers éléments constitutifs. Pour réaliser une analyse qualitative, il suffit donc d'identifier les raies contenues dans le spectre du mélange. L'examen d'un tel spectre peut consister soit dans le dépouillement complet de la totalité des raies émises, ce qui demande un travail long et fastidieux, soit dans la recherche des « raies ultimes » des éléments constitutifs du mélange. Les raies ultimes définies par de Gramont (6) sont les dernières à disparaître dans le spectre lorsque la concentration de l'élément diminue. Le repérage des raies nécessite l'étalonnage du spectrographe. Pour cet étalonnage nous avons utilisé un spectre du fer obtenu au moyen d'un arc de 7 ampères d'une durée de 15 secondes entre deux électrodes de fer de pureté spectrographique (Johnson-Matthey). Le spectre du fer particulièrement riche en raies dans la zone ultraviolette de 2 500 à 4 500 Å permet d'obtenir un étalonnage rigoureux. Chacune des raies a été dûment répertoriée à l'aide de tables et d'atlas de raies (3, 7, 8, 4).

Nous avons enregistré à l'aide d'un dispositif Hartmann, les spectres juxtaposés du fer et de la poudre « raies ultimes » Johnson-Matthey. Les raies ultimes ou importantes d'une trentaine d'éléments ont été repérées par rapport à celles du fer. Nous avons ainsi réalisé un atlas à l'échelle de la projection des spectres. Tableau I. (Figures 3 à 16.)

Pour effectuer l'analyse qualitative d'un échantillon inconnu, il suffit donc de projeter les spectres juxtaposés du fer et de l'échantillon, et de noter les coïncidences éventuelles entre les raies du spectre de l'échantillon et les raies de l'atlas superposé à la projection du spectre.

Avant de conclure à la présence d'un élément, nous nous assurons de l'existence de plusieurs de ses raies ultimes, ceci dans le but d'éviter les erreurs dues aux interférences responsables de la coïncidence de raies de l'élément recherché avec celles d'autres éléments présents.

B. — ANALYSE QUANTITATIVE

1. — GÉNÉRALITÉS.

L'intensité énergétique I d'une raie spectrale est fonction du nombre N d'atomes émetteurs suivant la relation :

$$I = k N^m \quad (1)$$

où k et m sont des constantes qui dépendent de l'atome émetteur et du type d'excitation.

TABLEAU I

<i>Eléments</i>	<i>Raies</i>	<i>Eléments</i>	<i>Raies</i>	<i>Eléments</i>	<i>Raies</i>
Aluminium	3 082,16 3 092,71 3 944,03 3 961,63		2 599,41 3 020,64 3 440,61 3 465,86 3 581,20	Plomb	2 614,18 2 802,00 2 833,07 2 873,32 3 639,58 3 683,47 4 057,82
Antimoine	2 528,54 2 598,06 2 877,92 3 029,81 3 232,50 3 267,60	Gallium	2 874,24 2 943,64	Potassium	3 446,72 3 447,70 4 044,14 4 047,20
Argent	3 280,68 3 382,89	Germanium	2 651,18 2 651,58 2 703,63 2 754,59 3 039,06	Rhénium	3 434,89
Arsenic	2 745,00 2 780,20 2 860,55	Indium	3 039,36 3 256,09 3 258,56 4 101,77	Rubidium	4 201,85 4 215,56
Bore	2 496,78 2 497,73	Lithium	3 232,61	Ruthénium	3 436,74
Béryllium	3 130,42 3 131,07 3 321,09 3 321,34	Magnésium	2 776,71 2 778,29 2 779,85 2 781,43 2 782,99 2 795,54 2 802,70 2 852,13 3 093,00 3 096,00	Silicium	2 506,90 2 514,33 2 516,12 2 519,21 2 524,12 2 528,52 2 881,58
Bismuth	2 897,98 3 067,72			Sodium	3 302,32 3 302,99
Cadmium	3 261,05			Strontium	4 077,71 4 215,52
Calcium	3 933,67 3 968,47 4 226,73 4 283,01 4 299,00 4 302,53 4 307,74 4 318,65 4 425,44 4 434,96 4 455,89	Manganèse	2 576,10 2 794,82 2 798,27 2 801,08 4 030,76 4 033,07 4 034,49	Tantale	2 653,27 2 656,61 2 714,67
		Mercure	2 536,52	Thallium	2 767,87 2 918,32 3 519,24
		Molybdène	3 132,59 3 170,35 3 193,97	Titane	3 341,88 3 371,45 3 372,80
Chrome	3 605,33 4 254,35 4 274,80	Nickel	3 414,77 3 446,26 3 492,96 3 524,54	Vanadium	3 183,41 3 183,98 3 185,40 4 379,24 4 384,73 4 389,97 4 395,24 4 400,59 4 407,65
Cobalt	3 405,12 3 453,51	Or	2 675,95	Yttrium	3 216,68
Cuivre	3 247,54 3 273,96	Palladium	3 242,70 3 404,58 3 421,24	Zinc	3 282,33 3 345,57 3 345,93
Etain	2 706,51 2 839,99 2 863,33 3 175,02 3 262,33	Phosphore	2 535,65 2 553,28		
Fer	2 488,15 2 522,86	Platine	2 659,45 3 064,71		

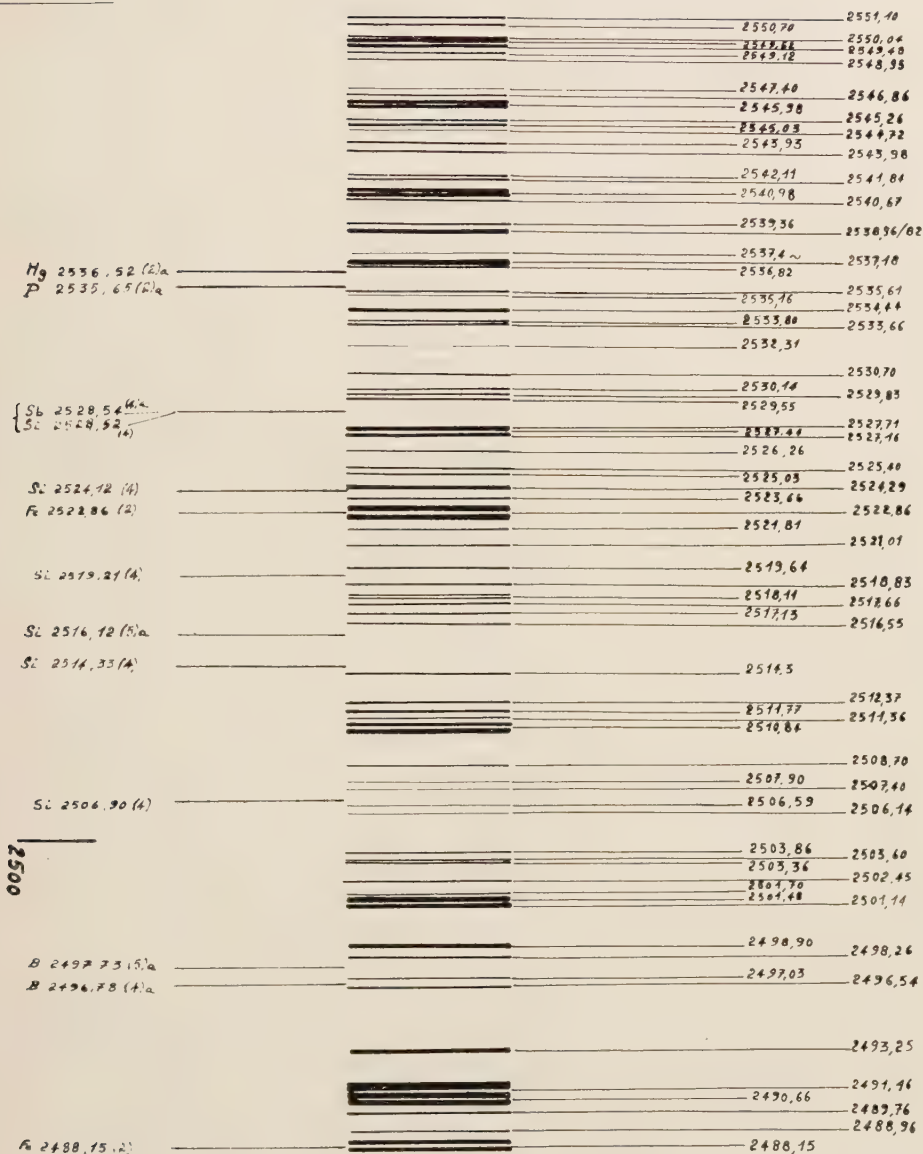
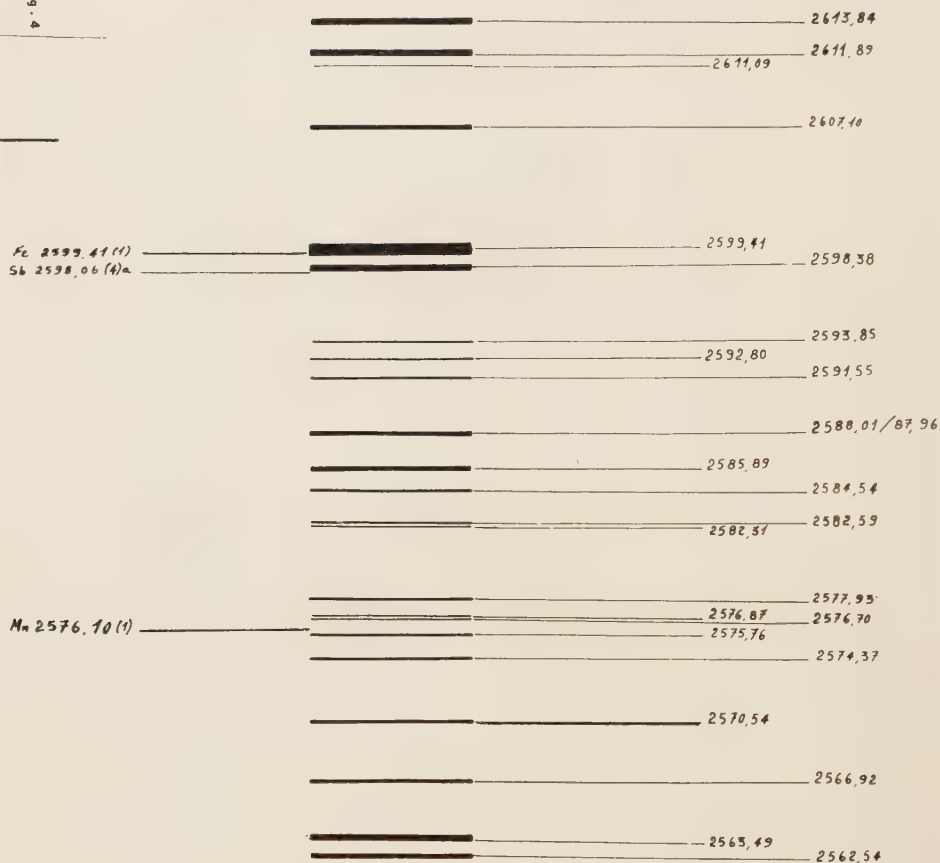
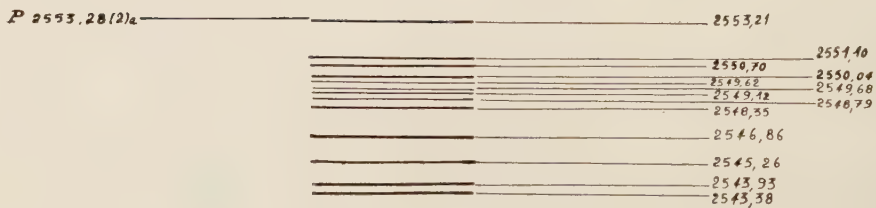


Fig. 4

2600



2550



2650

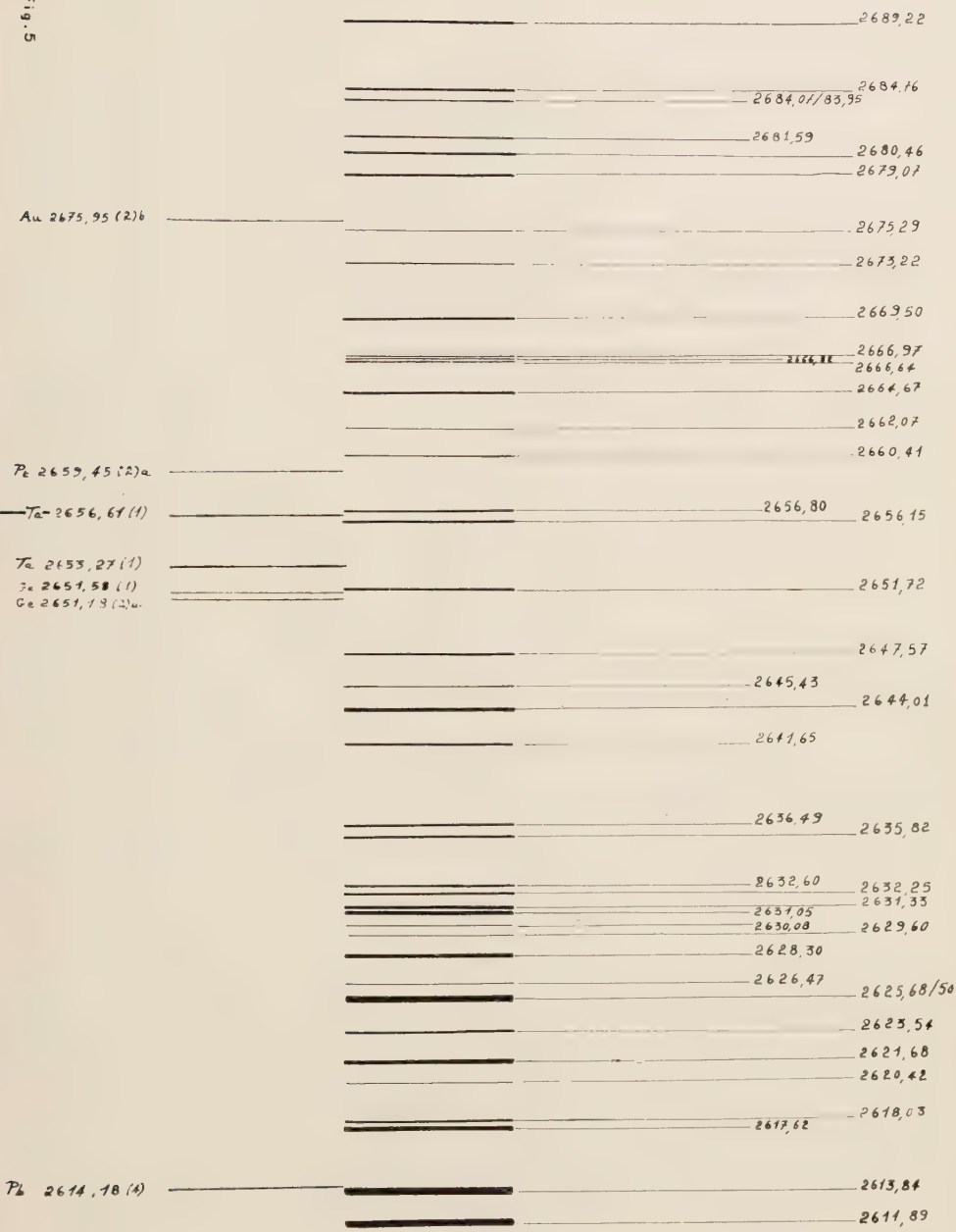
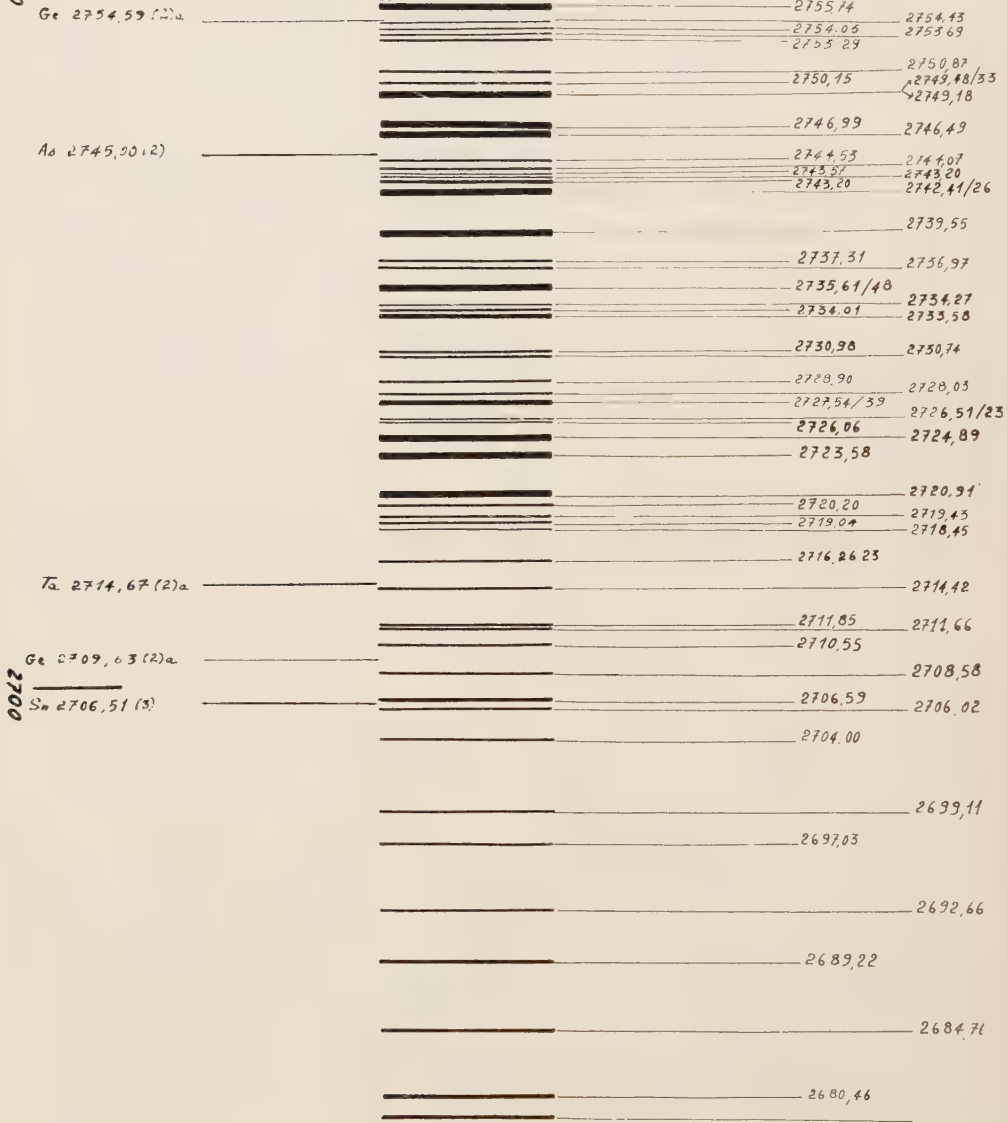


Fig. 6
2750



2800

 Mg 2802,70 (30) Pb 2802,00 (4) Mn 2801,08 Mn 2798,27 (3) Mg 2795,54 (50) Mn 2794,82 (1)

2828,81

2825,69/56

2823,28

2815,29

2806,99

2804,52

2797,78

2795,54 Mg

2787,94

 Mg 2782,99 Mg 2781,43 Ag 2780,20 (316) Mg 2779,85 Ag 2778,29 Mg 2776,71

2783,70

2781,80

2779,30

2778,23/18

2774,73

2773,23

2772,11/08

2768,94

2769,36

2766,91

2767,52

2764,33

2762,77

2762,03

2761,81

2759,82

2757,32

2756,33

2755,74

2754,43

2754,03

2753,69

2753,29

2750,87

2750,15

2749,33/49

2749,18

2746,99

2746,49

2744,53

2744,07

2743,57

2743,20

2742,41,26

 Tl 2767,87 (3) Ge 2754,59 (2)h.

2750

Fig. 8

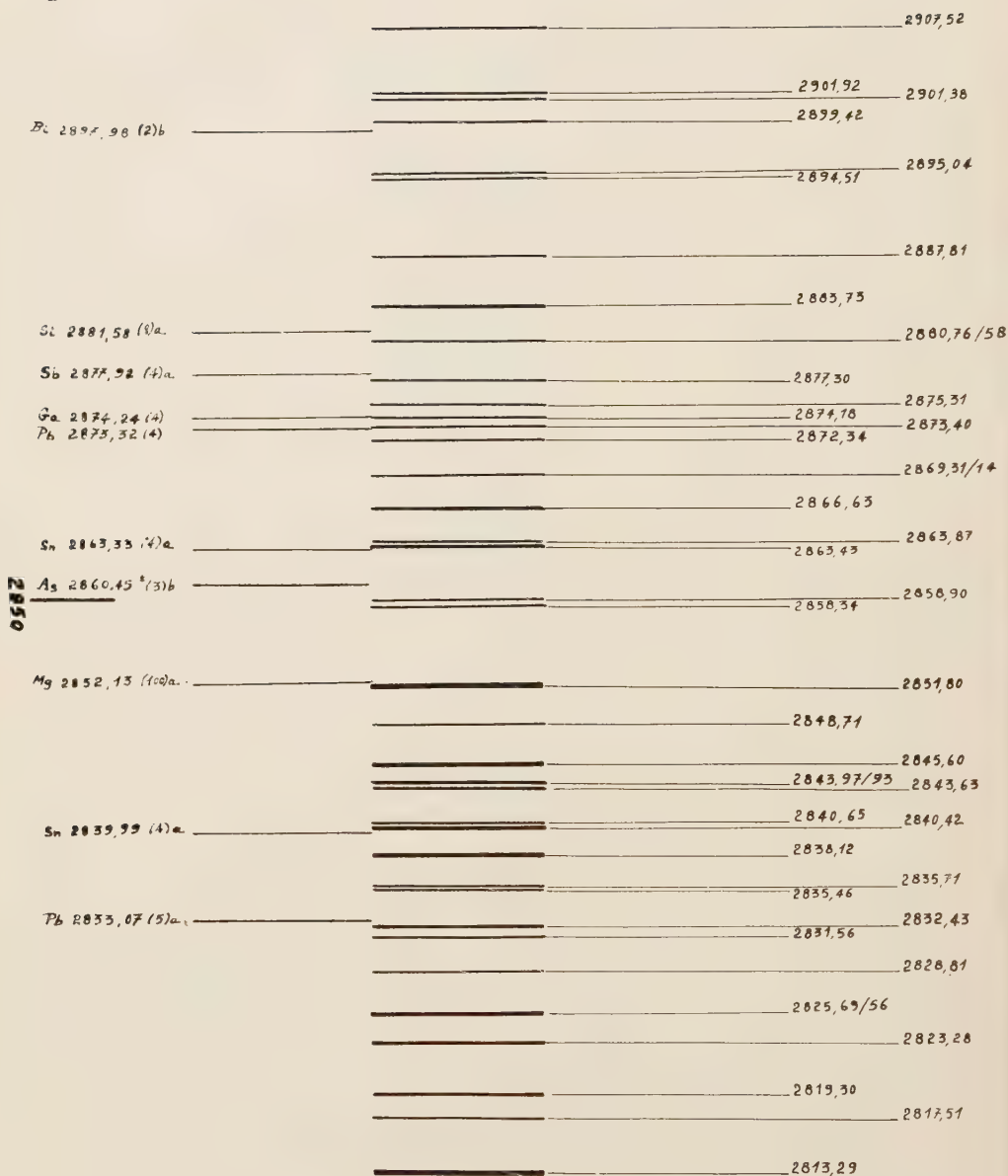
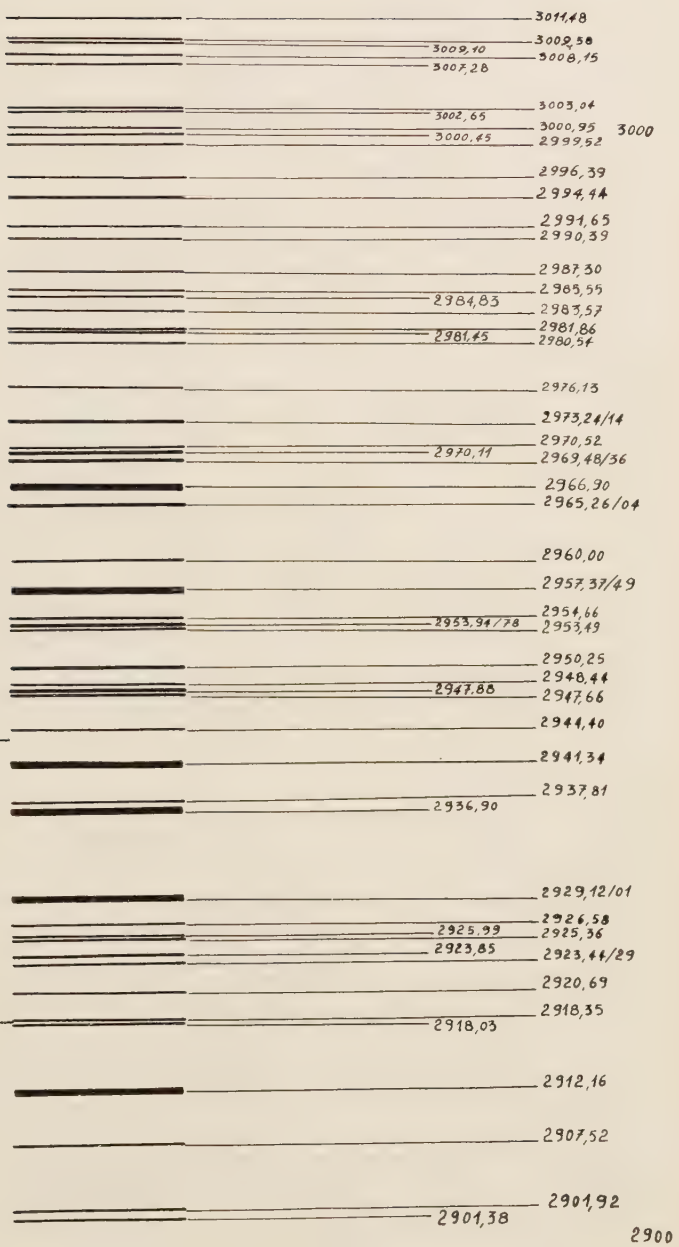


Fig. 9
3000

2950

Ga 2943, 64 (+)

Te 2918, 32 (1)



2900

Fig. 10

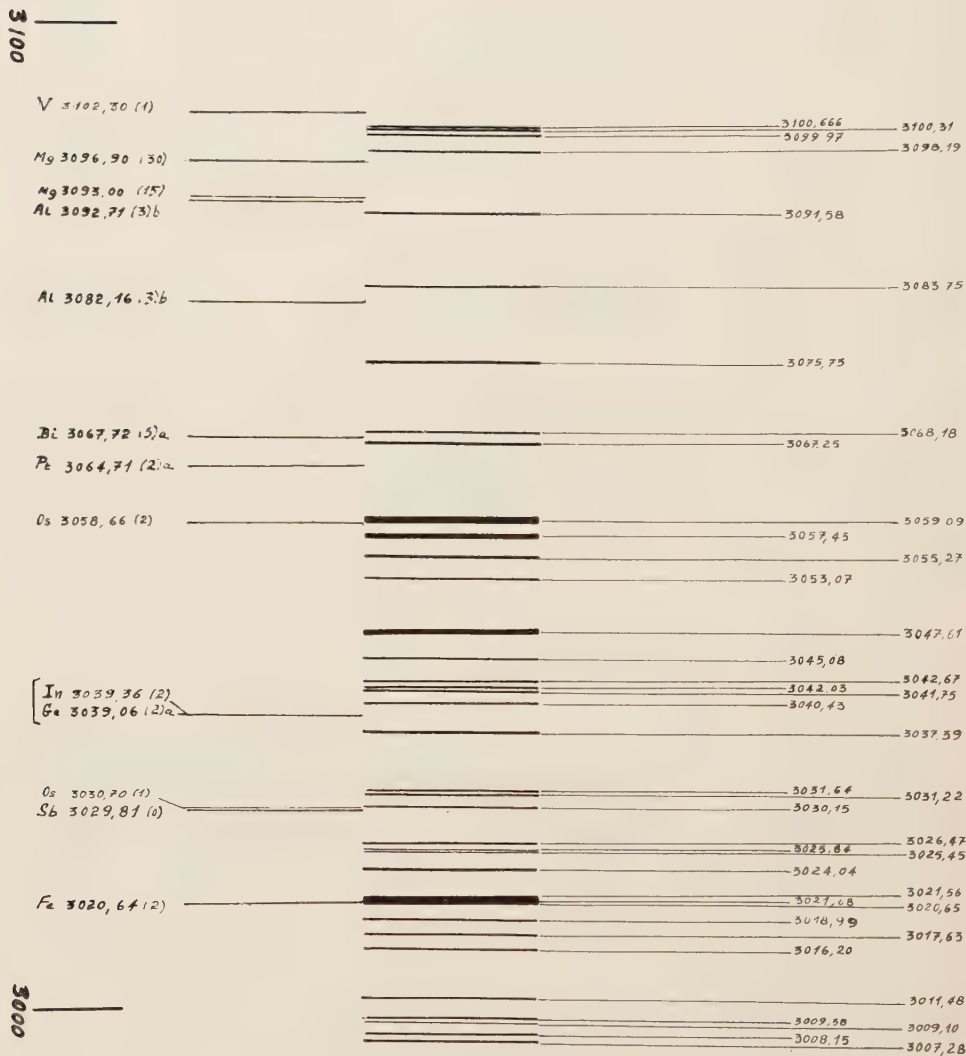
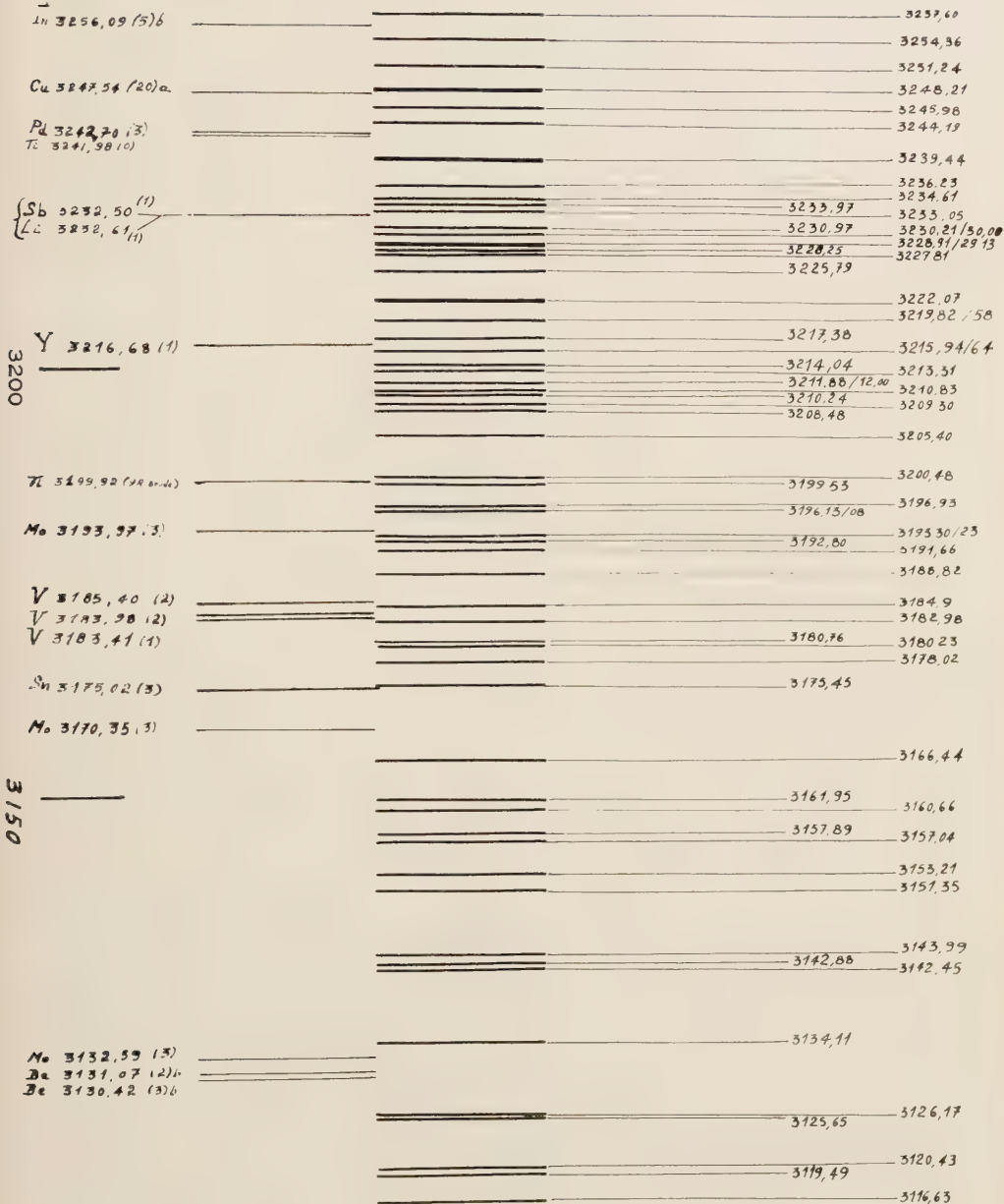
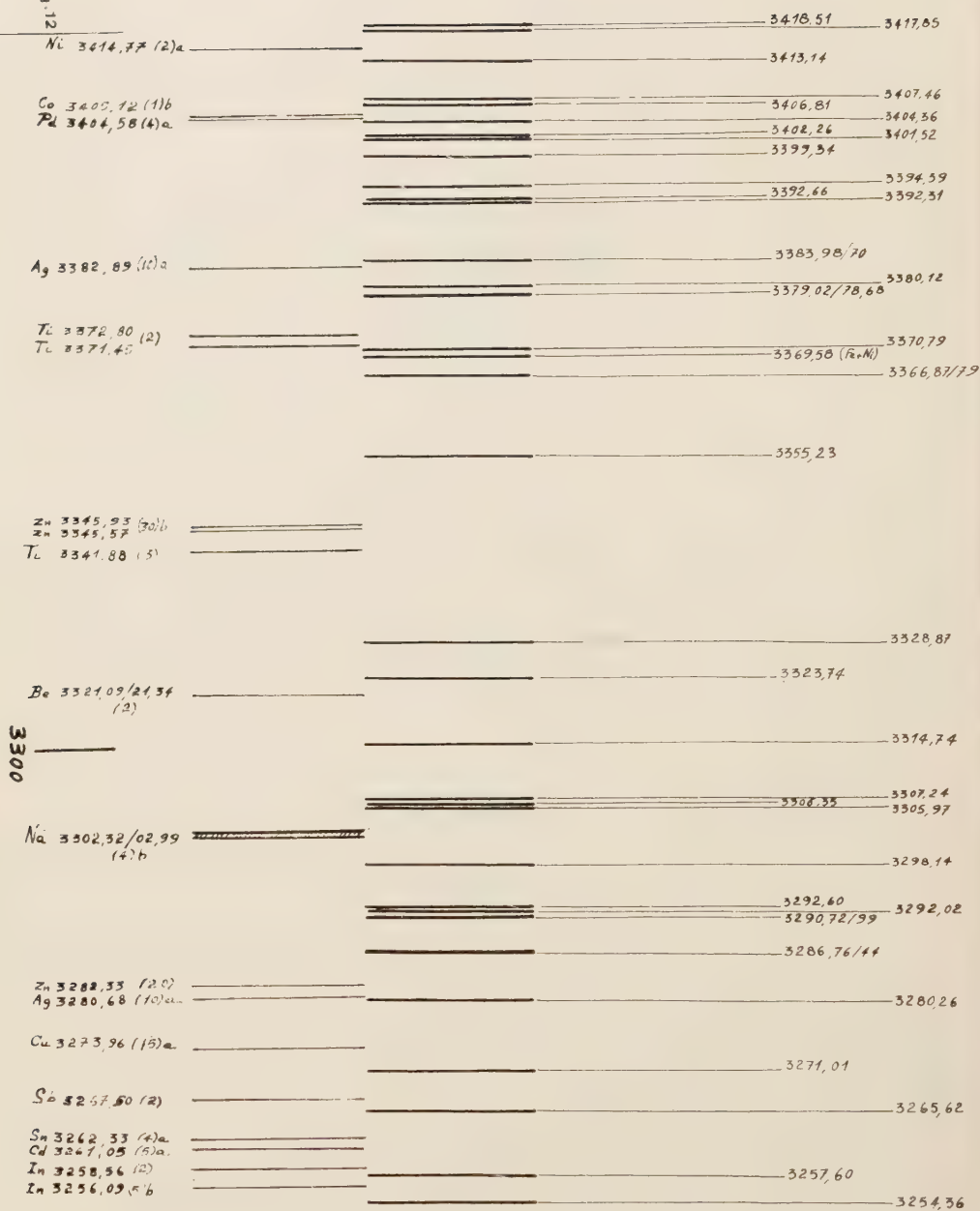
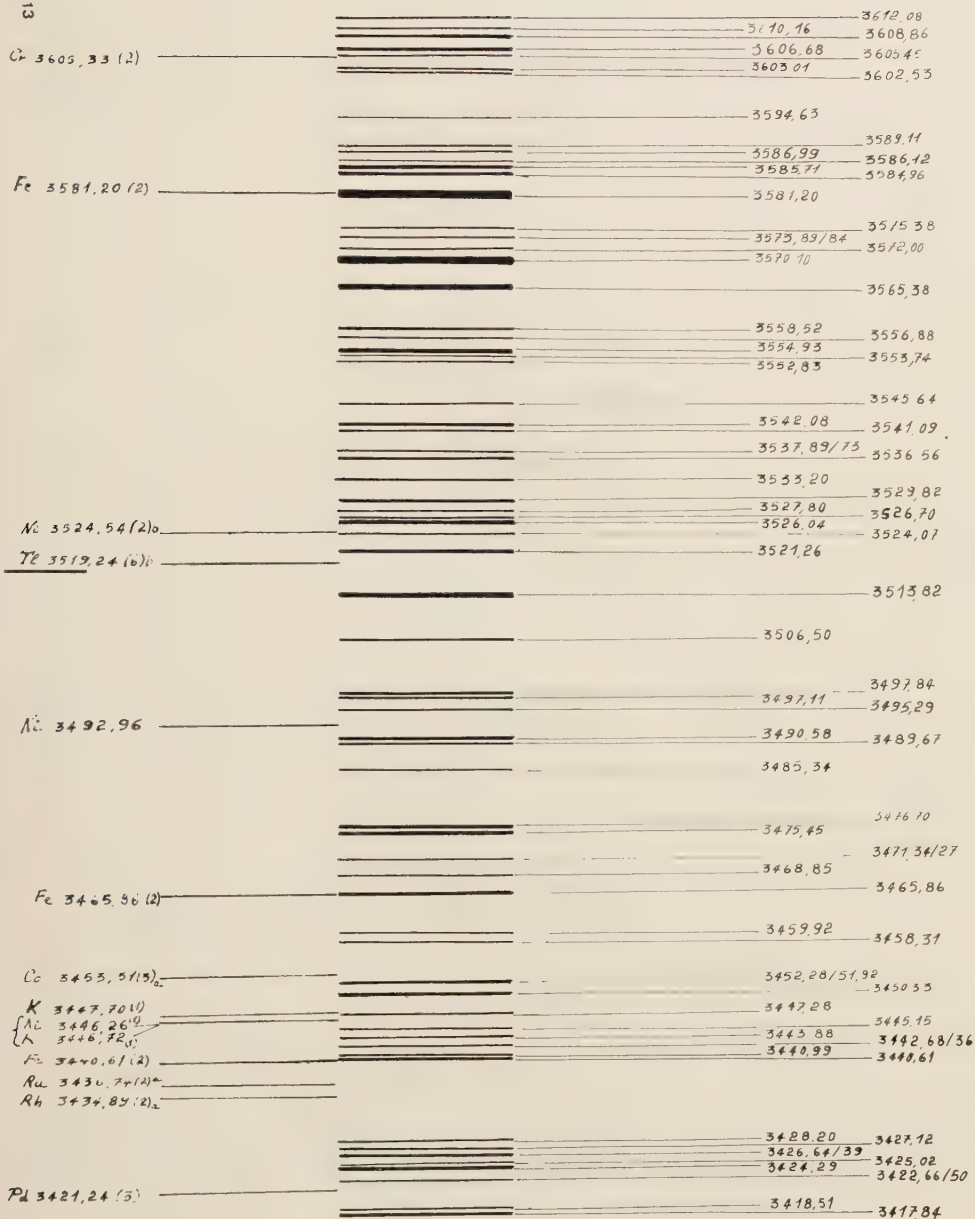


Fig. 11







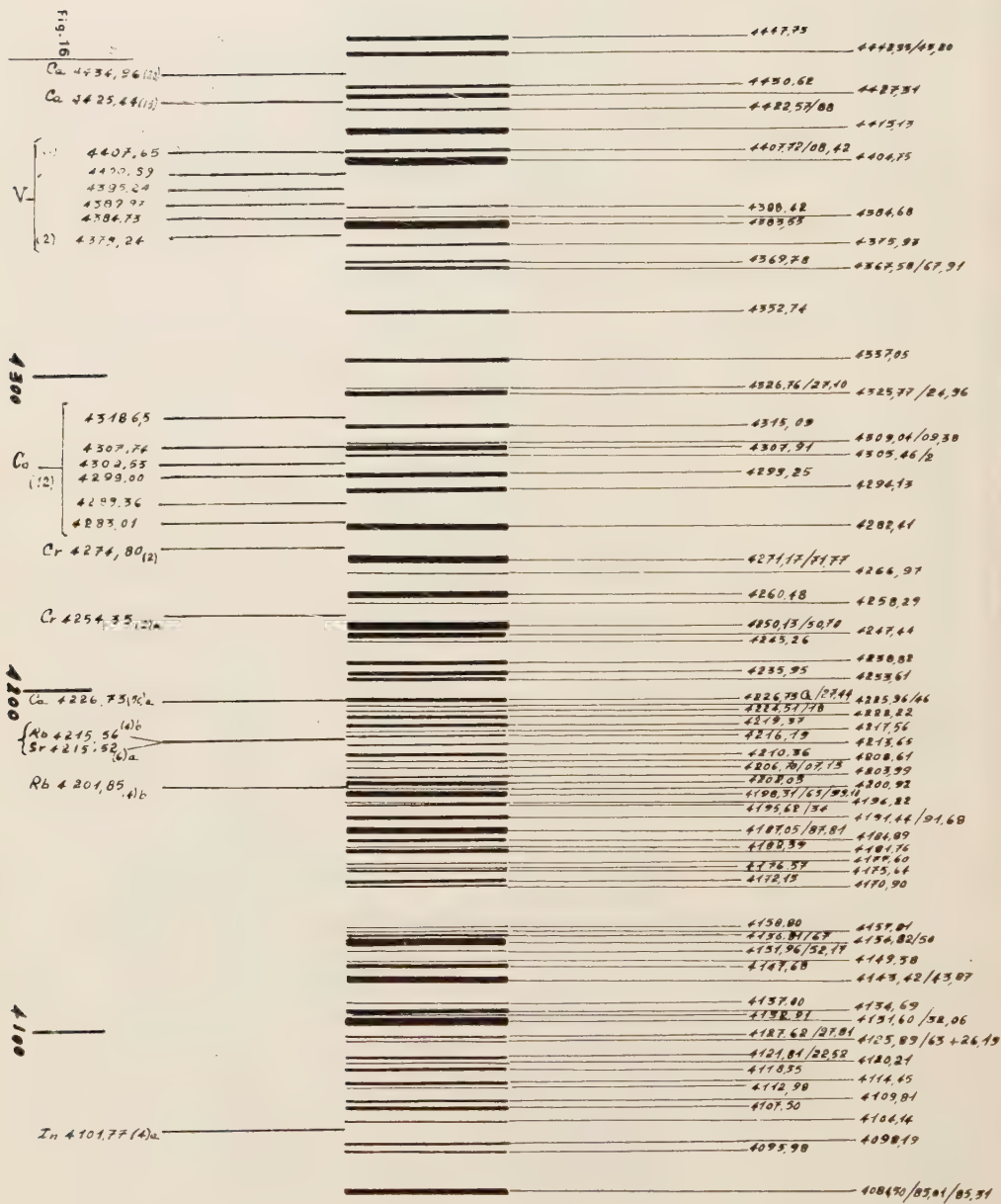
3700

P_b 3683,47181aP_b 3634,58161a

	3836,34	3834,23
	3833,34	3830,76/30,87
		3827,83
	3825,87	3824,31/24,45
	3821,18	3820,43
	3815,84/16,34	3814,53
	3812,97/28,02	3811,89
	3810,76	3808,73
	3807,54	3806,70
	3805,35	
	3798,51	3797,55
	3795,01/94,34	3797,52
		3790,10
	3787,88	3786,68
	3785,95/86,18	
		3779,44
	3778,52	3776,46
	3774,85	
		3770,31/00
	3767,80	3765,54
	3763,79	3760,53/05
	3758,24	3756,94
	3753,62	
		3749,49/49,96
	3748,27	3745,90
	3743,44	3740,26
	3739,54	3737,13
	3734,07	3733,32
	3732,40	3730,39
	3727,62	
	3722,57	3724,38
		3719,94
	3715,92/16,45	
		3711,23
	3709,25	3705,92/83
	3707,05	3703,57
	3702,03	3701,09
	3695,05	3694,00
	3690,73	3689,44
	3687,46	3686,00
	3684,14	3683,06
	3682,24	3679,92
	3677,63	3676,31
	3669,52	
		3659,52
	3655,47	
	3650,28	3651,67
	3647,85	3649,51
	3643,62	3645,83
	3638,30	3640,39
	3636,19	3636,99
	3632,04	3634,34
		3631,47
	3625,15	
	3622,04	3623,19
	3617,79	3618,39/77
	3610,15	3612,08
	3606,68	3608,86
	3603,21	3605,45
		3602,52
	3594,63	

F.9.15

		4114.45	4112.90
		4109.81	4107.50
		4104.44	
		4099.79	4098.19
			4086.50/85.01/85.51
Sr 4077.77(10) ₂		4079.85/80.28	4078.36
		4076.54	4074.79
		4073.74	4071.75
		4070.78	4067.39
		4066.98/67.28	4065.60/50
		4062.45	4058.23/58.17
		4054.88/83.55.05	
		4049.90	4045.82
		4040.64/41.29/41.37(Mn)	
		4039.07(Mn)/53.61 ⁽¹⁾	4030.19/30.51/30.76(Mn)
		4024.75	4021.87/62
		4017.16	4015.83/80 + 4014.54
		4009.72	4006.81/07.27
		4004.84/05.25	
		3999.99	3997.40/38.06
			3990.38
		3986.18	3983.96
		3981.78	
		3976.62	3977.75
		3971.33	3967.66
		3967.43/67.97	3965.26/60.18 Ca
		3964.53	3966.07/66.63/53
			3963.12
		3956.44/56.68	
		3951.76	3948.47/48.76
		3947.54/48.44/48.78	3949.96
		3942.44	3944.90/44.12
			3940.88
		3937.33	3935.82
		3933.67 Ca/16	3932.92/65
		3930.30	3927.92/28.09
		3923.65/45.95	
		3920.26	3922.92
		3916.74/17.19	3918.42/18.65
			3913.64
		3909.67/03.88	3907.94
		3906.48/06.75	
		3904.95	3903.00
		3907.89/30.01	3899.77
		3903.40	3895.66
		3900.84	3891.93
		3895.71/86.89/87.13	3888.52
		3889.29	3884.34
		3878.02	3878.58/64/73
		3873.76	3876.04
		3869.56	3872.51
		3865.57	3867.22
			3859.94
		3859.22	3856.37
		3852.58	3848.51/50.82/50.99
		3849.97	3846.81
		3845.16	
			3840.44/41.05
		3839.26	3836.34
		3834.23	3833.37
		3830.76/30.87	3827.83
		3823.89	3824.31/24.45
		3821.18	3822.43



Dans le cas des faibles concentrations, où la self-absorption (réabsorption de sa propre radiation par l'atome émetteur selon la loi de Kirchoff) est négligeable, on peut dire que le nombre d'atomes émetteurs est proportionnel à la concentration C de l'élément.

La relation (1) devient alors :

$$I = k' C^m \quad (2)$$

relation qui est la base de l'analyse quantitative.

En théorie, l'analyse quantitative consiste à comparer l'intensité de l'échantillon inconnu aux intensités d'une série d'étalons de concentrations connues. Dans la pratique, même avec des conditions expérimentales bien définies, l'intensité est liée non seulement à la concentration de l'élément mais également aux variations aléatoires d'un certain nombre de paramètres durant la prise de spectre. On ne peut donc se contenter de la seule mesure de l'intensité. Pour pallier cet inconvénient on fait appel à la méthode du « standard interne » décrite par Gerlach et Schweitzer (5).

2. — MÉTHODE DU STANDARD INTERNE.

Cette méthode est fondée sur la détermination du rapport d'intensité de deux raies dites « homologues », l'une émise par l'élément à doser, l'autre émise par l'élément dit « standard interne ». Le choix du standard interne repose sur un certain nombre de critères que nous envisagerons dans les chapitres suivants. Le standard interne est rajouté en quantité constante et connue dans l'échantillon à doser et dans les échantillons étalons. Les intensités des deux éléments étant supposées avoir des variations relatives identiques lorsque les conditions opératoires varient, le rapport de leurs intensités doit rester constant (pour une concentration donnée de l'élément à doser et une concentration déterminée du standard interne).

Soit x l'élément à doser et s le standard interne ; on a selon la relation (2) :

$$I_x = k'_x \cdot C_x^{m_x} \quad \text{et} \quad I_s = k'_s \cdot C_s^{m_s}$$

d'où :

$$\log \frac{I_x}{I_s} = \log \frac{k'_x}{k'_s} + \log \frac{C_x^{m_x}}{C_s^{m_s}} \quad (3)$$

k'_x et k'_s étant des constantes, on pose $\log \frac{k'_x}{k'_s} = K'$.

La relation devient alors :

$$\log \frac{I_x}{I_s} = K' - m_s \cdot \log C_s + m_x \cdot \log C_x \quad (4)$$

Si la concentration C_s est constante $K' - m_s \cdot \log C_s = \text{Constante} = K$ et l'on obtient l'équation qui définit la courbe de travail :

$$\log \frac{I_x}{I_s} = m_x \cdot \log C_x + k \quad (5)$$

fonction du premier degré entre le logarithme des rapports d'intensité et le logarithme de la concentration avec une pente m_x qui dépend de la raie choisie pour l'élément à doser. En définitive l'analyse quantitative revient à étudier les variations de rapport d'intensités en fonction de la concentration. On notera par ailleurs que plus le facteur m_x est grand, plus les variations de $\log$ de I_x sont grandes et plus il est possible d'apprécier les faibles variations de $\log$ de C_x ; ceci montre que le choix de la raie est important pour la précision du dosage.

3. — MESURE DES RAPPORTS D'INTENSITÉ.

L'évaluation des rapports d'intensités nécessite deux étapes :

- l'étalonnage de l'émulsion ;
- la lecture des rapports I_x/I_s à densité constante.

Dans la méthode photographique l'intensité d'une raie est appréciée au moyen d'une émulsion qui noircit plus ou moins sous l'influence de l'énergie de la radiation incidente. Le noircissement est évalué par la mesure de la densité optique de la raie.

a) ETALONNAGE DE L'ÉMULSION.

Pour étalonner l'émulsion on étudie les variations de la densité optique en fonction de l'énergie radiative reçue, par le tracé de la courbe des valeurs de densité optique correspondant aux valeurs de l'énergie incidente. Une telle courbe porte le nom de caractéristique ou courbe H.D. (selon Hurter et Driffield).

L'émulsion photographique réalise l'intégration des énergies reçues pendant un certain temps; la densité optique dépend donc de l'énergie de la radiation incidente et du temps de pose; or cette énergie intégrée au niveau de la plaque, après traversée du système optique, est pratiquement proportionnelle à l'intensité de la raie étudiée; donc la densité optique sera finalement fonction de cette intensité selon la relation :

$$D = \gamma \log I \cdot t + \alpha$$

équation de la caractéristique dans laquelle γ est un facteur qui dépend de la plaque et de son développement.

L'équation de la caractéristique (6) montre que l'on peut faire varier la densité optique en modifiant soit le facteur temps, soit le facteur intensité.

La méthode que nous utilisons fait appel à la variation d'intensité à temps fixe. C'est la méthode du filtre à échelon (1, 10). On interpose entre la source et le récepteur un filtre comportant trois échelons. Pour une longueur d'onde déterminée chacun des échelons absorbe une fraction connue de l'énergie incidente; on obtient ainsi pour chaque spectre une raie comportant trois zones de densités optiques différentes, correspondant à des échelons dont les facteurs de transmission sont par exemple : 100 % pour l'échelon 1; 50 % pour l'échelon 2 et 25 % pour l'échelon 3.

Pour chaque spectre on sait que la plaque reçoit intégralement l'intensité sur l'échelon 1 et qu'elle reçoit respectivement une intensité deux fois moins importante sur l'échelon 2 et quatre fois moins importante sur l'échelon 3. Si l'on donne à l'intensité de l'échelon 1 la valeur arbitraire de 10, l'échelon 2 aura une valeur relative de 10/2 et l'échelon 3 une valeur relative de 10/4.

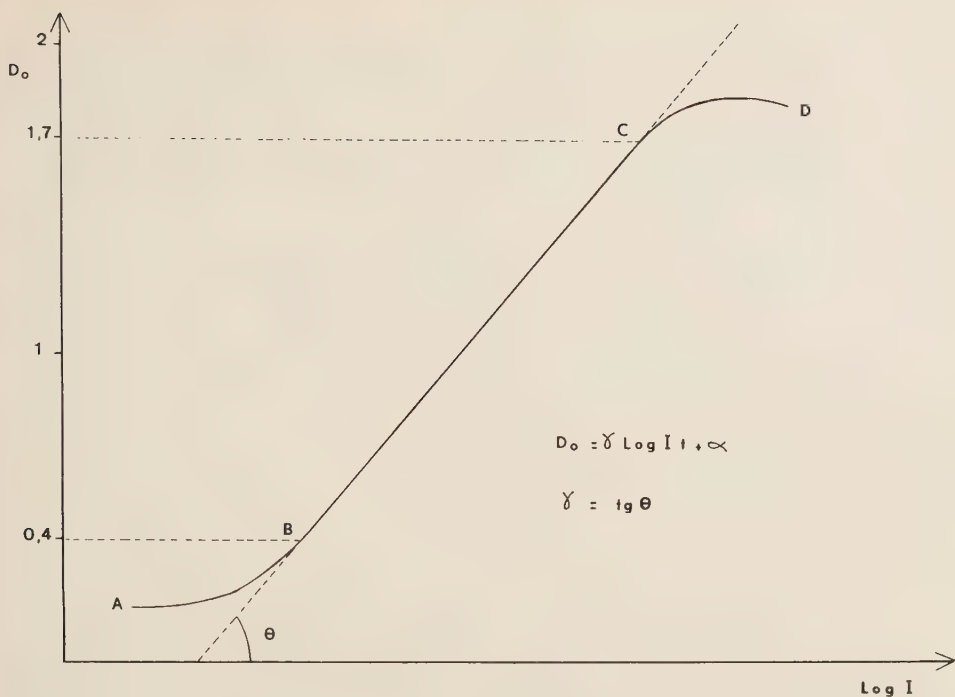


Fig. 17 Courbe caractéristique d'une émulsion tracée à l'aide des densités optiques (D_o)

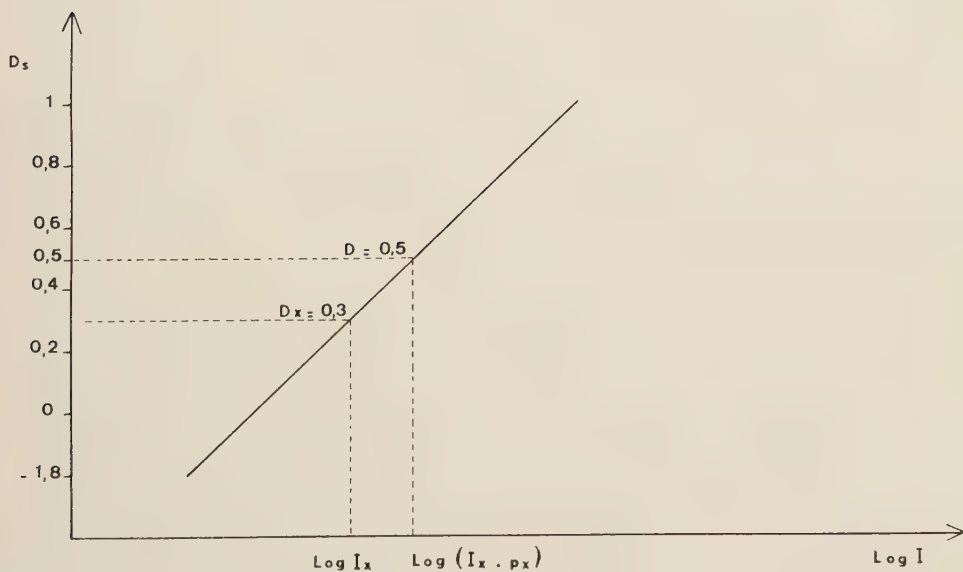


Fig. 18 Courbe caractéristique d'une émulsion tracée à l'aide de densités Seidel (D_s)

On trace la courbe sur un papier semi-logarithmique en portant en ordonnées les densités optiques sur l'échelle décimale et en abscisses les intensités relatives sur l'échelle logarithmique.

La courbe est tracée par tronçons successifs. On dispose de plusieurs spectres comportant chacun trois valeurs de densité optique. On classe par ordre croissant les groupes de trois densités.

Pour le premier spectre la densité optique de l'échelon 3 est portée avec une valeur d'abscisse égale à $10/4$, celle de l'échelon 2 avec une valeur de $10/2$, et celle de l'échelon 1 avec une valeur de 10. On joint ces trois points et l'on obtient ainsi une première portion de courbe à laquelle appartient la densité de l'échelon 3 du spectre suivant. A partir de l'abscisse de ce point on détermine l'abscisse des deux points suivants en portant à nouveau des écarts correspondant respectivement à $10/2$ et 10 et l'on porte en ordonnées la valeur des densités mesurées sur l'échelon 2 et l'échelon 1. De proche en proche on obtient ainsi la courbe caractéristique représentée à la figure 17.

Cette courbe comporte trois zones :

A - B = zone incurvée de sous-exposition pour les densités inférieures à 0,4 ;

B - C = zone linéaire pour les densités allant de 0,4 à 1,7 ;

C - D = zone incurvée de surexposition pour les densités supérieures à 1,7.

Lorsqu'on obtient des valeurs dans la zone de surexposition, il est facile de modifier les conditions expérimentales pour revenir dans la zone linéaire. Mais lorsqu'il s'agit de dosage de traces on se trouve le plus souvent dans la zone de sous-exposition. Pour remédier à cet inconvénient on applique la transformation de Seidel (2, 9) qui consiste à exprimer le noircissement non pas par la densité optique $D = \log \frac{1}{T}$ mais par la densité Seidel dont l'expression est :

$$D_s = \log \left(\frac{1}{T} - 1 \right)$$

on obtient alors une portion linéaire dans la zone de sous-exposition (fig. 18).

De plus l'application de cette méthode demande que les lectures soient faites en transmission, c'est-à-dire sur une échelle linéaire et non en densité sur une échelle logarithmique, lectures qui sont plus précises comme l'a démontré Soulet (11).

b) LECTURE DES RAPPORTS D'INTENSITÉ I_x/I_s A DENSITÉ CONSTANTE.

Comme nous l'avons démontré à partir de l'équation (5) l'analyse quantitative consiste à mesurer à densité constante le rapport de l'intensité de la raie caractéristique de l'élément à doser (I_x) et de la raie de l'élément standard (I_s). On dispose de mesures de densités optiques ; il faut donc pour établir, à partir de la courbe, la relation densité optique - intensité, prendre une unité arbitraire de valeur d'intensité correspondant à une densité donnée et rapporter toutes les valeurs d'intensité lues sur la courbe à cette unité. On obtient ainsi des valeurs d'intensités relatives entre elles.

Si l'on prend sur la courbe représentée à la figure 17 un point de densité D_x obtenue pour l'élément à doser, il correspond à un logarithme d'intensité égale

à I_x . Cette intensité prend la valeur $I_x \cdot p_x$ pour la densité 0,5. De même pour l'élément standard on définira sur la courbe caractéristique du standard à partir d'une densité D_s une valeur d'intensité I_s qui pour une densité de 0,5 prend la valeur $I_s \cdot p_s$.

Or à une même densité optique correspondent des énergies intégrées identiques, d'où :

$$I_x \cdot p_x = I_s \cdot p_s$$

$$\log (I_x \cdot p_x) = \log (I_s \cdot p_s)$$

$$\log I_x + \log p_x = \log I_s + \log p_s$$

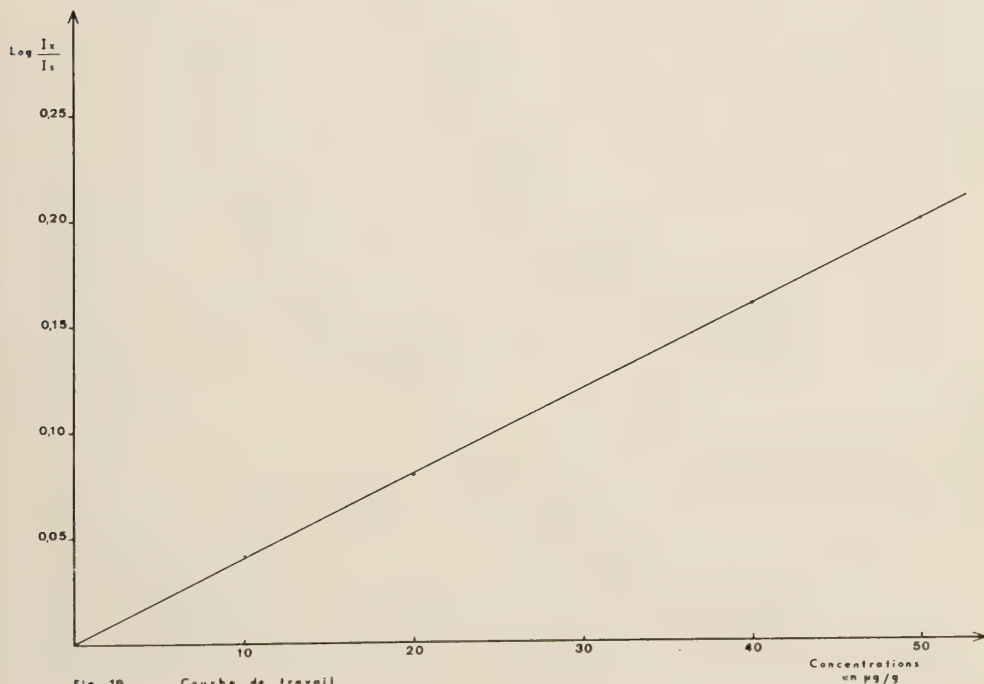
$$\log I_x - \log I_s = \log p_s - \log p_x$$

d'où
$$\log \frac{I_x}{I_s} = \log \frac{p_s}{p_x}$$

On obtient ainsi en comparant les intensités à densité constante les rapports d'intensités relatives de l'élément et du standard.

4. — COURBE DE TRAVAIL.

Nous réalisons une série d'étalons par addition de quantités croissantes d'éléments à doser et d'une quantité constante d'élément standard dans une matrice de composition, sinon identique, du moins très proche de celle de l'échantillon. Nous ajoutons également à l'échantillon à doser la même quantité d'élément standard.



Nous enregistrons sur une plaque les spectres de deux séries d'échantillons-étalons et de deux séries d'échantillons à doser.

Pour chacun des spectres nous faisons le rapport des intensités raie analytique I_x /raie standard I_s ; à l'aide des valeurs obtenues nous traçons la courbe de variation des rapports I_x/I_s par rapport aux concentrations. En reportant la valeur du rapport I_x/I_s des échantillons nous obtenons la concentration de l'élément dans l'échantillon (fig. 19).

BIBLIOGRAPHIE

1. BALDI, F. — *Met. Ital.* (1951), 43, 135.
 2. BLACK, I.A. — *Spectrochim. Acta.* (1952), 4, 519.
 3. BRODE, W. — (1945), *Chemical Spectroscopy*, Ed. J. Wiley and Sons.
 4. GATTERER, A., JUNKES, J. — (1947), *Spark Spectrum Iron*, Observatoire du Vatican.
 5. GERLACH, W., SCHWEITZER, E. — (1931), *Die Chemische emissionspektralanalyse*, Ed. Hilger.
 6. GRAMONT DE, A. — *C.R. Acad. Sci.* (1920), 171, 1106.
 7. HARRISON, G.R. — (1946), *Massachusetts Institute of Technology*.
 8. HILGER. — *Enlarged Photographs of the Iron Spectrum*, Ed. Hilger.
 9. KAISER, H. — *Spectrochim. Acta.* (1948), 2, 159.
 10. MORRISON. — *Trace Analysis : Physical Methods*. Interscience Publishers (1965).
 11. PIERCE, W.C., NACHTRIEB, N.H. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* (1941), 13, 774.
 12. SOULET, M. — 15^e Congrès du G.A.M.S. (1952).
-

CHAPITRE II

ÉLÉMENTS TRACES DANS LES EAUX MINÉRALES

Données bibliographiques

C'est au milieu du siècle dernier que furent mis en évidence, dans les eaux minérales, certains éléments non détectés jusqu'alors par l'analyse chimique. Le cuivre et l'arsenic furent les premiers éléments signalés et c'est à Fehling, en 1847, que l'on doit la découverte du cuivre dans les eaux chlorurées sodiques de Sulz am Neckar. En 1851, il est à nouveau signalé par Mitscherlich dans les eaux de Frienwalde, en même temps d'ailleurs que l'arsenic. Ce dernier élément fut également découvert la même année par Thenard dans les eaux de La Bourboule et lui inspira en 1854 (20) les réflexions suivantes :

« On devra y rechercher avec soin ce métalloïde ; il ne se trouve probablement qu'à l'état d'arseniate dans les eaux salines. Maintenant, si l'on considère qu'il peut exister dans les eaux plusieurs autres substances, qu'on ne soupçonnait pas autrefois, que quelques-unes d'entre elles soient très actives et qu'il serait possible qu'on y en découvrit, on en tirera cette conséquence, qu'il faut refaire l'analyse du moins des principales eaux minérales dans l'intérêt de la science médicale. »

En 1852, Fresenius met en évidence le baryum, le strontium et le bore dans les eaux de Bad Tolz.

En 1856, Fehling signale la présence de l'antimoine, du cuivre, du plomb et du zinc dans les eaux de Cannstadt et de Teinach.

En 1859, Fresenius décèle le titane dans les eaux de Wildungen. En 1860-1861, Kirchhoff et Bunsen appliquant leur nouvelle méthode d'analyse spectrale, découvrent, dans les eaux mères de Durckheimer, la présence de deux éléments métalliques, qui se révèlent être deux corps simples nouveaux, le césium et le rubidium.

De nombreux travaux viennent compléter par la suite la liste des éléments détectés à l'état de traces dans les eaux minérales. Ils sont dus plus particulièrement aux analystes allemands, qui bénéficient de l'utilisation des premiers spectrographes. Dans le *Deutsches Baderbuch* (15), publié en 1907, la présence de divers métaux est signalée :

Cuivre	24 fois	Nickel	8 fois
Zinc	14 fois	Plomb	5 fois
Titane	14 fois	Cobalt	4 fois
Antimoine	10 fois	Argent et bismuth . .	1 fois

En France, seul Garrigou s'intéresse à l'étude spectrographique et en 1872, il cite la présence, dans les eaux de Luchon, de cuivre, de cobalt, de nickel, de plomb, d'antimoine et de bismuth. Il s'oppose en cela à l'opinion de la plupart des chimistes, qui n'accordaient alors qu'une confiance très limitée à cette nouvelle méthode.

En 1894, Jacquot et Wilm (17) distinguent, dans la composition des eaux minérales, trois catégories d'éléments :

1) *Les éléments fondamentaux* : oxygène, hydrogène, azote, chlore, soufre, carbone, silicium, calcium, magnésium, sodium, potassium, fer.

2) *Les éléments fréquents et peu abondants* : brome, iode, fluor, bore, phosphore, arsenic, strontium, manganèse, lithium, rubidium, cuivre.

3) *Les éléments ne se rencontrant que rarement* : aluminium, baryum, nickel, cobalt, beryllium, zinc, cadmium, césium.

De plus ils mentionnent, avec une certaine réserve cependant, la présence d'argent, d'antimoine, de plomb, de bismuth, d'étain et de mercure.

Il faut attendre la publication des travaux de Bardet et tout spécialement de sa thèse en 1914 (11), intitulée « Recherches spectrographiques et analytiques sur les eaux minérales françaises », pour que se réalise le vœu émis par Thenard soixante ans plus tôt.

Parmi les éléments traces que Bardet considère comme une véritable minéralisation secondaire, il distingue :

1) *Des éléments couramment rencontrés* : le plomb, l'étain, l'argent.

2) *Des éléments fréquemment reconnus* : le germanium, le gallium, le molybdène et le cuivre.

3) *Des éléments moins communs* : le bismuth, le zinc, le beryllium.

4) *Des éléments relativement rares* : l'antimoine, le cobalt, le chrome, le nickel, l'or, le thallium, le titane, le tungstène, le vanadium.

Enfin, il a le mérite de tenter l'évaluation quantitative de l'un d'entre eux, le germanium, dont il apprécie la concentration à 24 cent millièmes de milligramme par litre dans les eaux de Vichy (12).

A la suite des travaux de Bardet, les analyses d'eaux minérales, qui furent publiées dans les *Annales de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie*, comportent un examen spectrographique des diverses sources de chaque station (3, 4, 5, 6, 7, 8).

En 1953-1954, R. Lagrange et P. Urbain (18, 21) groupent les résultats obtenus sur les eaux françaises et certaines eaux portugaises, en vue d'en tirer quelques conclusions géochimiques. Les Annales des Mines (9), publiées en 1961, rapportent les résultats de recherches sommaires d'éléments traces, figurant à la suite de l'analyse chimique de la plupart des sources. Il faut signaler également, à côté de ces travaux systématiques, quelques études plus complètes de certaines eaux minérales (13, 14).

Tous les travaux précédemment cités ne s'adressent pratiquement qu'à l'aspect qualitatif et à l'énumération des divers éléments rencontrés. Les seules analyses véritablement quantitatives, retrouvées dans la bibliographie, sont celles d'Astruc sur le dosage du manganèse (10), de Golse sur le dosage du cuivre (16), de Lebreton sur le dosage du titane (19), et enfin d'Accoyer sur le dosage de l'iode, du brome, du bore, de l'arsenic, du phosphore, du manganèse, du cuivre et du fluor dans les eaux de Vichy (1, 2).

Nos recherches bibliographiques nous ont montré que très peu de résultats quantitatifs avaient été publiés jusqu'à ce jour, en ce qui concerne la teneur en éléments traces des eaux minérales françaises. Nous avons pu constater, par contre, que les auteurs japonais et ceux des pays de l'Est s'intéressaient beaucoup plus à ce problème. Par ailleurs, le dosage des traces dans les eaux de boissons, les eaux superficielles et les eaux de mer, a déjà fait l'objet de très nombreuses publications.

BIBLIOGRAPHIE

1. ACCOYER, P. — Presse Therm., Clim. (1965), 102, 151.
2. ACCOYER, P. — Presse Therm., Clim. (1967), 104, 168.
3. Analyse des eaux minérales de Vichy. — Ann. Inst. Hydr. Clim. (1925), 3.
4. Analyse des eaux minérales de Vittel et de Contrexéville. — Ann. Inst. Hydr. Clim. (1935), 10.
5. Analyse des eaux minérales de Royat. — Ann. Inst. Hydr. Clim. (1939), 12.
6. Analyse des eaux minérales de Châtel-Guyon. — Ann. Inst. Hydr. Clim. (1943), 15.
7. Analyse des eaux minérales d'Aix-les-Thermes. — Ann. Inst. Hydr. Clim. (1947), 18.
8. Analyse des eaux minérales de Lamalou-les-Bains. — Ann. Inst. Hydr. Clim. (1961), 30.
9. Annales des Mines. — Nomenclature des sources d'eaux minérales. — Bureau de Documentation minière. (1961).
10. ASTRUC, A. — Ann. Inst. Hydr. Clim. (1924), 2, 73.
11. BARDET, J. — Thèse Fac. Sci. Paris (1914).
12. BARDET, J. — C.R. Acad. Sci. (1914), 158, 1278.
13. BROUSSY, G., PITET, G. — C.R. IX^e Congrès Soc. Phie (1958).
14. BRUSTIER, V., ASTRE, G. — Ann. Pharm. fr. (1954), 12, 354.
15. DEUTSCHES BADERBUCH LEIPZIG. — (1907).
16. GOLSE, J. — Thèse Médecine, Bordeaux (1933).
17. JACQUOT, WILM. — Ed. Baudry, Paris (1894).
18. LAGRANGE, R., URBAIN, P. — Bull. Soc. Minér. Crist. (1953), 73, 208.
19. LEBRET, J.-M. — Thèse Pharmacie, Paris (1951).
20. THENARD, L.-J. — C.R. Acad. Sci. (1854), 39, 763.
21. URBAIN, P. — Angew. Chem. Dtsch. (1954), 66, 85.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

TRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS D'EAUX MINÉRALES

I. — Prélèvements et conservation des échantillons

A. — *PRÉLÈVEMENTS.*

B. — *CONSERVATION.*

1. — *PERTES.*

2. — *CONTAMINATIONS.*

II. — Méthodes de concentration des échantillons

A. — *LYOPHILISATION.*

B. — *ÉVAPORATION SOUS VIDE A TEMPÉRATURE DE 100°.*

C. — *ÉVAPORATION AU BAIN DE SABLE.*

TRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS D'EAUX MINÉRALES

I. — Prélèvements et conservation des échantillons

A. — PRÉLÈVEMENTS

Toutes les eaux étudiées ont été prélevées au griffon, mais dans la plupart des cas, il nous a été impossible d'éviter le contact de l'eau minérale avec les parois métalliques des tubes ascensionnels et des pompes. Une contamination par le cuivre (2) est la plus courante, car ce métal est utilisé pour la confection des tubes et des robinets en laiton. Pour tenter de limiter cette contamination, nous avons prélevé l'échantillon après avoir purgé les canalisations par un pompage prolongé, de telle sorte que l'eau ne puisse se charger, durant son passage rapide, d'une quantité importante de métal.

B. — CONSERVATION

Conscients des problèmes de pertes (1, 3) et de contamination (4, 6) durant le transport ou le stockage des échantillons, nous nous sommes livrés à une étude comparative de l'influence d'un contact prolongé de l'eau avec deux matériaux : le verre et le chlorure de polyvinyle.

Divers échantillons d'une même eau sont conservés à la température du laboratoire et à des températures de 20°, 30°, 37° et 44°, pour faciliter les phénomènes d'échange ou d'adsorption, et pour chaque température avec des temps de contact de 24 heures, 48 heures, 8 jours, 15 jours, 21 jours et 30 jours. Les échantillons évaporés dès la fin de l'épreuve sont stockés sous forme de poudre.

Il ne s'agit que d'essais qualitatifs portant sur les éléments contenus dans l'eau étudiée, à savoir : l'aluminium, le cuivre, le fer, le manganèse, le molybdène et le plomb. Ces essais ont été effectués dans les conditions spectrographiques de l'analyse qualitative, que nous décrivons plus loin.

Les variations dans la composition des échantillons ont été décelées, soit par la présence ou la disparition des raies sensibles ou ultimes, soit par l'appré-

ciation de l'intensité des raies en effectuant trois essais en moyenne pour chaque échantillon.

Les variations de concentration, aux temps de contact de 48 heures et 30 jours et aux températures extrêmes de 20° et 44°, sont appréciées par la valeur du rapport concentration finale / concentration initiale de l'élément.

Les résultats portés sur les graphiques (1, 2, 3, 4) entraînent les constatations suivantes.

1. — PERTES.

Selon l'influence de la durée et de la température de contact, les éléments étudiés peuvent se diviser en trois groupes :

— le groupe des éléments dont la concentration reste inchangée, pour les divers temps de contact et les diverses températures. Ce groupe comprend le cuivre et le molybdène ;

— le groupe du manganèse et de l'aluminium, qui évoluent parallèlement au fur et à mesure de l'augmentation du temps de contact et dont la concentration accuse une baisse plus marquée dans les récipients en chlorure de polyvinyle. Le phénomène n'est que modérément sensible à la température ;

— le groupe constitué par le fer et le plomb dont l'évolution dans le verre, plus lente à se manifester, s'accroît rapidement, à tel point qu'en fin d'expérimentation la diminution des concentrations de chaque élément est identique dans les deux types de récipients. Les éléments de ce groupe accusent une baisse de concentration d'autant plus sensible, que la température est élevée.

2. — CONTAMINATION.

Aucun élément étranger à l'eau n'est apparu au cours d'expérimentation, tant dans le verre que dans le plastique. Des résultats obtenus, nous avons retenu les conclusions suivantes :

— le transport et la conservation des échantillons doivent se faire de préférence dans des récipients en verre ;

— les échantillons doivent être traités le plus rapidement possible après le prélèvement, pour éviter un temps de contact supérieur à 48 heures.

II. — Méthodes de concentration des échantillons

Pour limiter les risques de contamination dus à l'emploi de réactifs, nous avons eu recours tout simplement à l'évaporation de l'eau, qui constitue la majeure partie de la matrice initiale. Pour les eaux minérales, dont l'extrait sec est de l'ordre de 1 à 4 g, l'évaporation présente l'intérêt de concentrer de 250 à 1 000 fois les éléments traces et de ramener ainsi leur teneur dans le domaine de sensibilité des méthodes spectrographiques.

Elle permet également de stocker les échantillons sous forme de poudre et d'éviter ainsi les phénomènes de pertes par adsorption.

Nous avons étudié diverses méthodes de concentration :

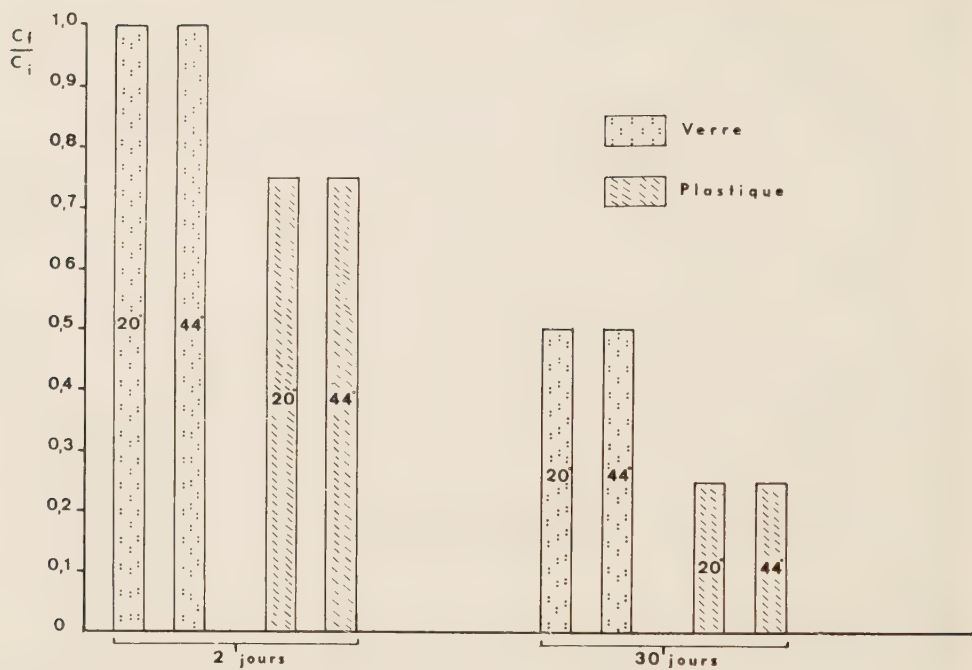


Fig. 1 ALUMINIUM

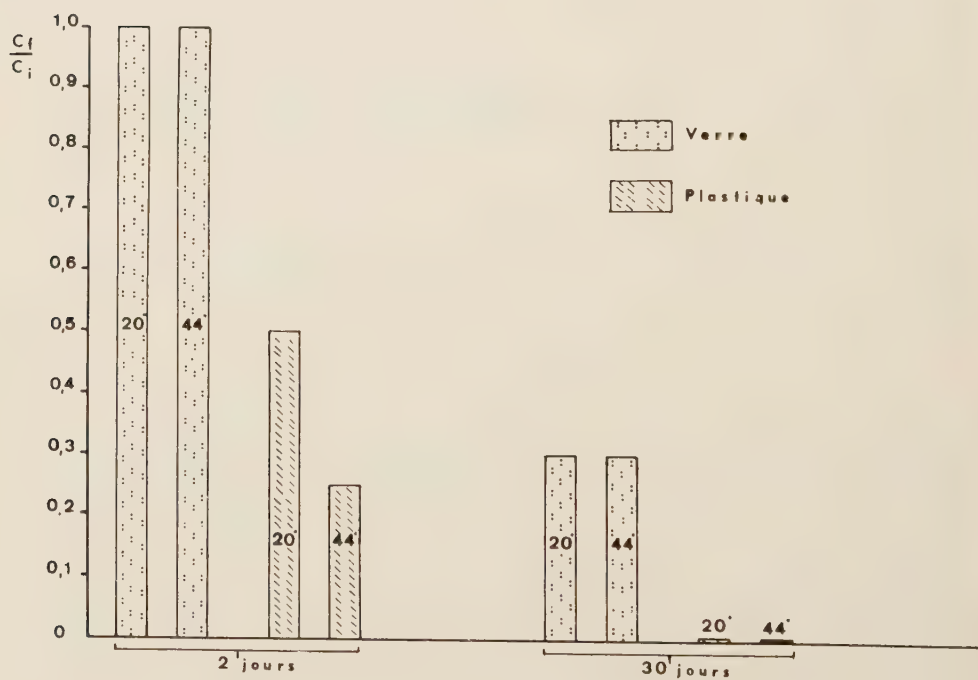


Fig. 2 MANGANESE

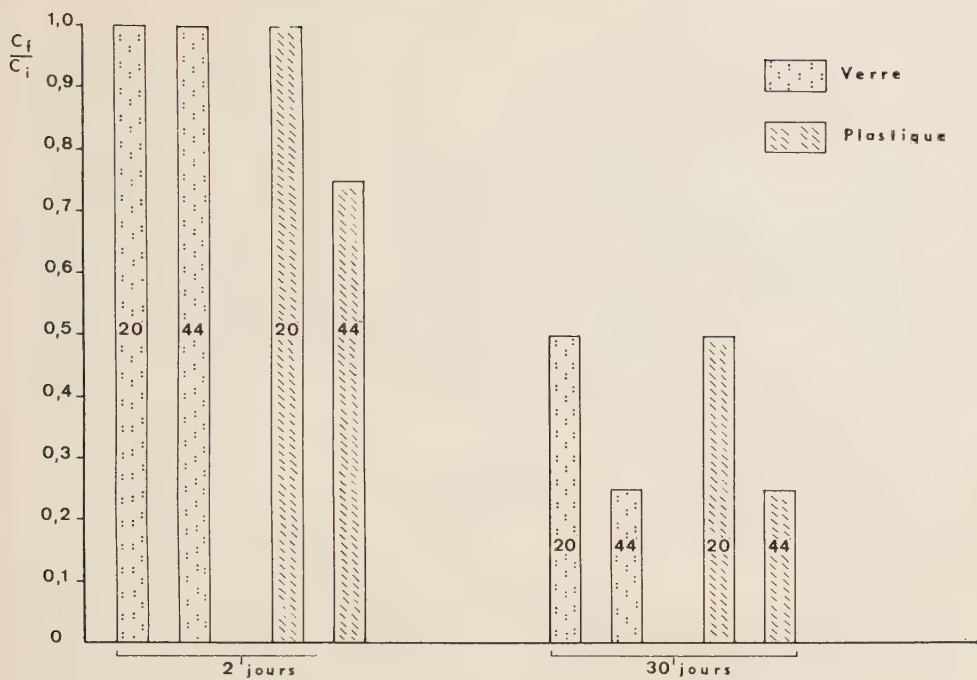


Fig. 3 FER

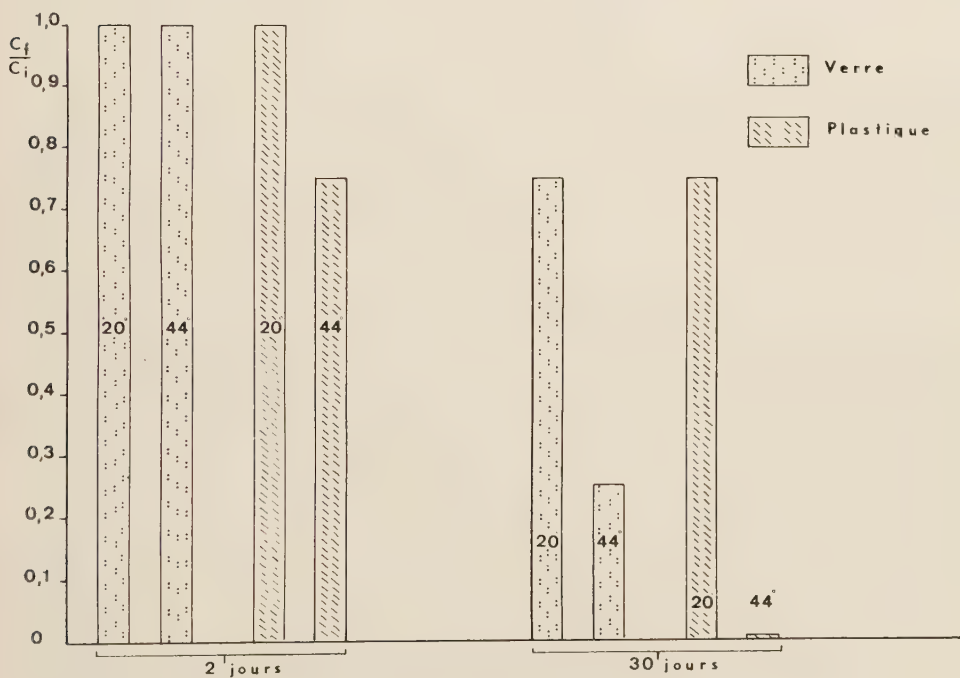


Fig. 4 PLOMB

A. — LA LYOPHILISATION

Ce procédé, employé pour la concentration des solutions diluées (5), évite une augmentation de température ; il est de ce fait particulièrement intéressant dans le cas des éléments volatils. Il a l'avantage aussi d'être rapide et de donner des résidus secs, homogènes, adhérant peu aux parois des récipients. Par contre, il ne permet pas de connaître avec précision le rapport poids d'extrait / volume de liquide. La contenance des récipients limite la quantité d'extrait obtenue et leur poids important rend impossible la mesure précise d'une faible quantité d'extrait, après tarage préalable. De plus, la récupération quantitative de l'extrait est malaisée et son poids ne peut être rapporté à celui d'un extrait obtenu, par évaporation au bain de sable, d'une fraction aliquote de l'échantillon. En effet les sels, constituant la minéralisation des eaux et en particulier les bicarbonates, ne se comportent pas de la même façon, selon que l'évaporation est effectuée à chaud et à la pression atmosphérique ou au contraire à froid et sous vide.

Par ailleurs, l'appareillage de lyophilisation est très coûteux, surtout lorsque l'on désire travailler sur des volumes importants.

B. — ÉVAPORATION A 100° SOUS VIDE

Nous avons conduit nos essais avec un évaporateur rotatif sous vide, du type Rotavapor Buchi.

La méthode est rapide, mais présente aussi le même inconvénient, à savoir le manque de précision dans la détermination du poids d'extrait.

C. — ÉVAPORATION AU BAIN DE SABLE

Nous avons choisi tout d'abord d'effectuer l'évaporation dans des capsules en platine, car il s'agit d'un métal peu attaquable et réputé pour sa pureté. L'eau est évaporée au bain de sable et, après pesée de la capsule, l'extrait est recueilli à l'aide d'une spatule également en platine. Au cours de la récupération de l'extrait, de faibles quantités de métal sont inévitablement entraînées ; on en repère d'ailleurs quelques raies dans le spectre de la poudre obtenue. Nous avons été surpris par une dissociation importante des résultats de dosages effectués d'une part après évaporation dans le platine et d'autre part après extraction par solvants. Cette dissociation, d'autant plus marquée que le poids d'extrait était plus faible, concerne tout spécialement les dosages du plomb et du cuivre. La comparaison des résultats nous a amenés, contre toute attente, à soupçonner le platine lui-même d'être à l'origine de la contamination.

Pour vérifier cette hypothèse nous avons enregistré les spectres d'arc

1) du métal des capsules et des spatules ;

le spectre des capsules montre la présence des éléments suivants :

Ag, Ca, Cu, Fe, Mg, Pb, Pd, Si ;

celui des spatules la présence de :

Ag, B, Ca, Cu en quantité très importante,

Fe, Mg, Pb, Si en quantité plus faible ;

- 2) d'une même eau évaporée dans le platine et lyophilisée dans des récipients en verre ;
- 3) d'une même eau évaporée dans le platine et évaporée dans des récipients en verre également.

La comparaison de ces deux dernières séries de spectres nous a permis d'observer une intensité plus faible des raies du cuivre et la disparition des raies du plomb uniquement dans les échantillons évaporés ou lyophilisés dans le verre ; les autres éléments restent inchangés.

Nous avons donc repris toute notre étude sur des extraits obtenus par évaporation sous vide dans des récipients en verre.

BIBLIOGRAPHIE

1. BENES, J. — Chem. Listy (1966), 60, n° 2, 153.
2. BLANQUET, L., ARMAND, L. — Centre Méd. (1934), n° 5, 37.
3. GUINN, V.P., BELLANCA, S., BUCHANAN, J.D., MIELIORE, J.C., RUCH, R.R. — General Atomic G.A. (Septembre 1962), 3491.
4. MORRISON, G.H. — (1965). Traces Analysis. Interscience Publishers, 108.
5. SHAPIRO, J. — Science (1961), 133, 2063.
6. THIERS, R.E. — Methods of Biochemical analysis (1957), vol. 5, 273. Interscience Publishers.

CHAPITRE II

ANALYSE SPECTROGRAPHIQUE QUALITATIVE

I. — Traitement de l'extrait

A. — *BROYAGE ET HOMOGÉNÉISATION.*

B. — *PRÉPARATION DU MÉLANGE A SPECTROGRAPHIER.*

1. — PRÉPARATION DU MÉLANGE.

2. — CONTROLE DU MÉLANGE.

II. — Choix des électrodes

III. — Paramètres instrumentaux

IV. — Résultats

ANALYSE SPECTROGRAPHIQUE QUALITATIVE

Nous effectuons l'analyse qualitative des eaux minérales à partir des extraits obtenus par les méthodes précédemment exposées. La prise d'essai utile à l'examen spectrographique ne représente qu'une faible fraction de l'extrait ; pour être représentative de l'échantillon étudié, elle doit être faite dans des conditions d'homogénéité parfaite. Avant d'étudier les conditions de l'examen spectrographique proprement dit nous envisagerons donc le traitement de l'extrait.

I. — Traitement de l'extrait

A. — *BROYAGE ET HOMOGENÉISATION*

Après évaporation l'extrait est desséché à 100-110° jusqu'à poids constant, environ 48 heures de séjour en étuve suffisent. L'extrait est ensuite broyé et homogénéisé ; nous disposons pour cela d'un agitateur de type Mixer-Mill 5 000.

L'extrait est introduit dans un godet en matière plastique en même temps qu'une bille de plexiglass destinée à assurer le broyage et l'homogénéisation. Les godets sont ensuite fixés sur le plateau de l'agitateur qui est soumis à un mouvement d'agitation en 8.

Afin d'éviter des erreurs dues à des pertes ou à des contaminations éventuelles par le plastique des godets, nous avons testé cette méthode de broyage.

Des mélanges, constitués par 50 μ g de cuivre par g. de carbonate disodique, ont été soumis à des temps d'agitation respectifs de 6 mn, 10 mn et 20 mn.

L'examen spectrographique n'a pas révélé de contamination, mais par contre a montré que le cuivre disparaissait proportionnellement au temps d'agitation, adsorbé vraisemblablement sur les parois de la bille et des godets.

Nous avons alors pensé que l'introduction d'un corps, doué de forte capacité d'adsorption comme le graphite, pouvait créer une compétition et permettre de maintenir l'élément trace dans la poudre. En effet, si la poudre est broyée conjointement avec du graphite et dans les mêmes conditions de temps que précédemment, la quantité de cuivre du mélange ne subit pas de variation.

Nous avons donc rejeté l'emploi de l'agitateur pour le broyage des extraits au profit de l'emploi du mortier d'agate. L'extrait est broyé pendant 20 minutes au mortier d'agate. Après cette trituration soigneuse qui donne une poudre à grain très fin, nous n'avons pas jugé utile de passer les extraits sur tamis, dont la nature métallique est une source supplémentaire de contamination.

B. — PRÉPARATION DU MÉLANGE A SPECTROGRAPHIER

1. — PRÉPARATION DU MÉLANGE.

Les extraits d'eaux minérales sont composés en majeure partie de chlorures, sulfates, carbonates, alcalins (K, Na) et alcalino-terreux (Ca, Mg), constituant un échantillon peu conducteur du courant. Pour l'examen spectrographique nous ajoutons donc à cette poudre un poids égal de poudre de graphique « Carbone-Lorraine » de qualité 208 spécialement traitée en vue de l'élimination du cuivre ; le cuivre est effectivement rencontré dans le graphite à côté du silicium, du bore, du fer, du calcium, du magnésium et de l'aluminium.

Du fait de la présence de graphite, nous pouvons, comme nous l'avons vu précédemment, effectuer sans risque de perte, le mélange des deux poudres à l'agitateur mécanique.

Néanmoins, avant d'adopter définitivement cette méthode, nous avons contrôlé l'homogénéité des échantillons ainsi obtenus en la comparant à celle de mélanges réalisés par trituration manuelle.

2. — CONTROLE DU MÉLANGE.

Nous avons recouru, pour ce contrôle, à l'étude statistique des résultats par analyse de variance. Pour juger en toute rigueur, il a été tenu compte des divers facteurs intervenant dans cette épreuve au cours de l'enregistrement du spectre d'une part, et au cours de la lecture des résultats d'autre part.

Ces facteurs sont :

Pour l'enregistrement du spectre.

1°) Au niveau de l'excitation :

— l'instabilité de la source.

2°) Au niveau du récepteur :

— le développement de la plaque ;

— l'homogénéité de la plaque, c'est-à-dire l'identité de réponse suivant les zones impressionnées de sa surface.

Pour la lecture des résultats.

Au niveau de la photométrie des raies :

— l'identité de réponse de la cellule durant tout le temps de la lecture après un temps de chauffe déterminé de l'appareil. Pour cette épreuve nous avons étudié le mélange à poids égal de carbonate disodique avec une poudre de graphite contenant 50 p.p.m. de cuivre et 100 p.p.m. d'indium comme standard interne.

L'emploi de la méthode du standard interne nous a permis d'éliminer les variations aléatoires de la source comme nous l'avons exposé au chapitre I.

Par ailleurs l'intervention du « facteur développement » a également été supprimée par l'emploi d'une seule plaque.

Nous appellerons M le groupe des mélanges effectués au mortier et G le groupe des mélanges effectués à l'agitateur.

Pour tenir compte du facteur « homogénéité de plaque » les deux séries M et G sont enregistrées par groupe de cinq spectres sur la première moitié de plaque soit M₁ et G₁ en alternance avec la deuxième moitié de plaque soit M₂ et G₂.

Pour l'étude du « facteur lecture » les raies ont été densitométrées deux fois ; une fois en commençant par le bas de la plaque, une fois en commençant par le haut. Chaque série de lecture a été faite après un temps de chauffe de l'appareil pendant 20 minutes.

Les résultats ont également été répartis en deux groupes :

- le groupe a correspondant à la première lecture ;
- le groupe b correspondant à la deuxième lecture.

Nous disposons ainsi de 40 résultats portés au tableau I.

Ces résultats sont répartis en 8 groupes de 5. Selon le mode de mélange, l'emplacement sur la plaque et le moment de la lecture des divers groupes sont donc G_{1a}, G_{1b}, G_{2a}, G_{2b} et M_{1a}, M_{1b}, M_{2a}, M_{2b}.

Si l'on se rapporte au tableau II des données préliminaires, on a :

$$\text{Terme de correction} = C$$

$$C = \frac{\text{Carré de la somme de toutes les mesures}}{\text{Nombre de mesures}} = \frac{(\sum x)^2}{\sum n} = \frac{4\,159,550}{40} = 103,9887$$

TABLEAU I
ANALYSE DE VARIANCE
Tableau des rapports d'intensité $\frac{I(\text{Cu})}{I(\text{In})}$

G 1a	1,308	1,402	1,554	1,848	1,815
G 2a	1,264	1,492	1,503	1,907	2,02
G 1b	1,291	1,463	1,707	1,892	1,892
G 2b	1,372	1,594	1,511	1,98	2,107
M 1a	1,722	1,90	1,538	1,525	1,003
M 2a	1,365	1,162	1,425	1,770	1,700
M 1b	1,845	2,120	1,765	1,661	1,127
M 2b	1,433	1,210	1,399	1,886	1,764

TABLEAU II
DONNÉES PRÉLIMINAIRES

Groupes	Nombre de mesure — n	Somme des mesures ΣX	Somme des carrés ΣX^2	Moyenne $\bar{X}$
G _{1a}	5	7,927	12,801	1,585
G _{1b}	5	8,425	13,881	1,649
G _{2a}	5	8,191	13,815	1,638
G _{2b}	5	8,744	15,699	1,749
M _{1a}	5	7,688	12,272	1,538
M _{1b}	5	8,518	15,042	1,704
M _{2a}	5	7,422	11,267	1,484
M _{2b}	5	7,682	12,092	1,536
	$\Sigma n = 40$	$\Sigma X = 64,417$ $(\Sigma X)^2 = 4\,149,550$	$\Sigma X^2 = 106,869$	

— Calcul de la « somme des carrés » correspondant aux variations totales =
 $\Sigma x_T^2 =$ Somme des carrés de toutes les mesures — C =
 $106,869 - 103,989 = 2,880$
 nombre de degrés de liberté = $40 - 1 = 39$

-- Calcul de la « somme des carrés » correspondant aux variations systématiques =
 $\Sigma x_S^2 = \frac{\Sigma x_{G1a}^2}{5} + \frac{\Sigma x_{G1b}^2}{5} \dots \frac{\Sigma x_{M2b}^2}{5} - C = 0,037$
 nombre de degrés de liberté = $8 - 1 = 7$

— Calcul de la « somme des carrés » correspondant aux variations aléatoires =
 $\Sigma x_A^2 = \Sigma x_T^2 - \Sigma x_S^2 = 2,880 - 0,037 = 2,843$
 nombre de degrés de liberté = $39 - 7 = 32$

$$\text{Le rapport des variances } F = \frac{\frac{\sum x^2}{s}}{\frac{\sum x^2}{A}} = \frac{7}{32} = 0,0595$$

La valeur calculée pour le rapport de variance F est nettement inférieure à la valeur 2,32 du rapport tabulé pour un risque de 5 %.

Nous pouvons donc admettre que dans nos conditions expérimentales il n'y a d'influence significative ni du choix du mode d'homogénéisation (godets ou mortier) ni de la région de la plaque impressionnée (homogénéité de plaque), ni du moment de la lecture (identité de réponse de la cellule).

II. — Choix des électrodes

Dans le but essentiel d'améliorer la sensibilité de détection nous avons essayé divers types d'électrodes :

— Le cratère type Harvey « Carbone-Lorraine » dont les dimensions sont les suivantes :

Diamètre	3 mm
Profondeur	3 mm
Epaisseur de paroi	0,5 mm
Volume	99 mm ³

— Un cratère de faible volume plus profond que large de :

Diamètre	3 mm
Profondeur	4 mm
Epaisseur de paroi	2 mm
Volume	28 mm ³

— Un cratère de grand volume plus large que profond de :

Diamètre	5 mm
Profondeur	4 mm
Epaisseur de paroi	1 mm
Volume	78 mm ³

Nous taillons les deux derniers types de cratère dans des baguettes de graphite de qualité 208 « Carbone-Lorraine » au moyen d'un taille-électrode équipé de fraises en carbure de tungstène.

Après divers essais, nous avons choisi le type de cratère large et peu profond, qui nous a donné de meilleurs résultats, surtout en ce qui concerne les éléments volatils tels que le cuivre, le plomb, et l'argent. En effet la large surface d'évaporation permet d'augmenter la quantité d'échantillon dans l'entrode.

Nous utilisons des contre-électrodes en graphite, de même qualité que les électrodes et d'un diamètre de 3 mm.

Les échantillons sont introduits par petites quantités successives et par tassement modéré dans le cratère des électrodes. Une fois garnies les électrodes sont placées à l'étuve pendant 24 heures et conservées au dessiccateur.

III. — Paramètres instrumentaux

Les spectres sont enregistrés dans les conditions suivantes :

- Arc continu de 12 à 13 ampères, piloté par étincelle haute fréquence.
- Evaporation anodique.
- Entrode de 2 mm.
- Largeur de fente de 10 μ avec dispositif Hartmann.
- Temps de pose de 2 mn (temps nécessaire à la vaporisation complète de l'échantillon).
- Plaque Kodak B₁₀.

On prend en moyenne trois spectres par échantillon.

IV. — Résultats

Les résultats de l'analyse qualitative sont consignés au tableau III. Sur ce tableau ne figurent pas :

- 1°) les éléments majeurs tels que Na, K, Ca, Mg, Si ;
- 2°) le lithium qui peut être déterminé par spectrophotométrie de flamme et dont la raie la plus sensible : 6 707,84 Å échappe à la zone de longueur d'onde explorée dans cette étude (2 500 à 4 500 Å) ;
- 3°) le fer qui est déterminé chimiquement et dont la concentration est de l'ordre du mg dans la plupart des eaux étudiées ;
- 4°) l'aluminium et le strontium que nous avons trouvé dans toutes les eaux ;
- 5°) le bore dont la détermination spectrographique se complique du fait de sa présence constante dans le graphite.

Enfin nous avons volontairement laissé de côté d'une part les éléments tels que les halogènes, pour lesquels les techniques spectrographiques mettent en œuvre un appareillage particulier, et d'autre part l'arsenic, dont la sensibilité de détection chimique est très supérieure à la sensibilité spectrographique ; ceci explique du reste pourquoi l'arsenic fut l'un des premiers éléments traces découvert dans les eaux minérales.

Notre travail porte principalement sur les eaux de type bicarbonaté sodique de la région de Saint-Yorre mais pour juger de l'influence éventuelle de la localisation géographique, nous avons également étudié quelques eaux des principales stations du Centre appartenant à ce type. Enfin pour mettre en évidence le rôle possible du type de l'eau sur la composition en éléments traces nous nous sommes adressés à des eaux appartenant à des types différents et plus spécialement à des eaux oligométalliques.

Nous nous garderons de tirer des conclusions de cet examen préliminaire, son seul but est de dresser la liste des éléments à doser.

Nous considérons, en effet, qu'il est impossible d'établir des comparaisons valables à partir du seul examen qualitatif pour les deux raisons essentielles que nous allons exposer.

— La sensibilité de détection est très différente d'une source à l'autre.

Ceci est dû au fait que la sensibilité absolue varie selon la composition des extraits ; on sait qu'une même quantité d'élément donne un signal différent selon la matrice utilisée. Par ailleurs la quantité d'extrait sec variant suivant les eaux, on peut s'attendre à d'importantes différences de concentration de l'élément dans l'extrait, ce qui limite la sensibilité de détection pour les eaux de minéralisation importante.

Cet effet de dilution est mis en évidence dans le tableau des résultats où les eaux sont classées par ordre croissant de poids d'extrait ; on notera effectivement que les eaux les moins minéralisées présentent apparemment la plus grande variété d'éléments. C'est du reste cette dernière constatation qui conduisit Bardet (réf. 11, chap. II, 1^{re} partie) à procéder à la séparation chimique des éléments dominants.

— Les risques de contamination.

C'est précisément au cours du traitement de séparation ou d'enrichissement que l'on s'expose aux contaminations. Les réactifs intervenant dans les méthodes d'enrichissement ne peuvent jamais, comme nous le montrerons, être considérés comme « purissimes ». On doit donc toujours redouter leur emploi, si l'on ne dispose pas d'une méthode quantitative permettant d'évaluer la contamination. Le simple contrôle qualitatif des réactifs est insuffisant. Il ne faut pas perdre de vue, en effet, qu'une méthode de séparation permet l'enrichissement des éléments apportés par les réactifs au même titre que celui des éléments contenus dans l'échantillon.

Nous avons donc tenu à faire cet examen qualitatif en dehors de toute cause possible de contamination, malgré le manque de sensibilité après simple évaporation. Ceci explique la faible diversité des éléments détectés si l'on compare nos résultats avec ceux publiés dans les Annales de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie (réf. 3 à 8, chap. I, 1^{re} partie) et dans la thèse de Bardet.

SOURCES ET LOCALITES	EXTRAITS EN g/litre	ELEMENTS										
		Ag	Be	Cu	Ge	Mn	Mo	Ni	Pb	Ti	V	Ga
BONNE FONT* <i>La Prugne</i>	0,0277	+		+		+	+		+	+		
CLAIRVIC <i>Volvic</i>	0,1109	+		+		+	+		+	+	+	
LA CREVASSE <i>St Honoré les B.</i>	0,2888	+	+	+		+	+	+	+	+		
ALCALINE <i>Amélie les B.</i>	0,3272			+	±	+	+			+		+
CACHAT <i>Evian</i>	0,3128	+		+		+	+		+	+		
FENESTRE <i>La Bourboule</i>	0,3790			+		+	+					
FANNY <i>Amélie les B.</i>	0,3792			+		+	+			+		+
LA GARENNE <i>St Honoré les B.</i>	0,5156	+	+	+		+	+		+	+		
LES ROMAINS <i>St Honoré les B.</i>	0,5288	+	+	+		+			+	+		
LE BAN <i>Chaudesaigues</i>	0,8450			+		+						
LE PAR <i>Chaudesaigues</i>	0,8560		+	+		+						
CESAR <i>Néris</i>	1,0982		+	+	+	+		+	+	+		
MAGDELEINE <i>Mont-Dore</i>	1,2820			+		+						
ST JEAN <i>Mont-Dore</i>	1,3660			+		+						
CHANTEURS <i>Mont-Dore</i>	1,3980			+		+						
CESAR <i>Royal</i>	1,4872		+	+		+			+	±		
CESAR <i>Evaux</i>	1,5212		+	+	+	+						
SERGEANTAL <i>Châteaillon</i>	1,7630		+	+		+						
GELIN <i>St Porize la Chast.</i>	2,0328			+		+						
ST MART <i>Royal</i>	2,2025		±	+	±	+			±	±		
CASTEL-ROCHE <i>Châteauneuf les B.</i>	2,2930		+	+		+			+			
DES SOUVERAINS <i>St Yorre</i>	2,3339		+	+		+			+	+		
PETIT ROCHER <i>Châteauneuf les B.</i>	2,3446		+	+	±	+						

TABLEAU N° 3

SOURCES ET LOCALITES	EXTRAITS EN g/litre	ELEMENTS										
		Ag	Ba	Cu	Ge	Mn	Mo	Ni	Pb	Ti	V	Ga
ST BLAISE <i>ST Yorre</i>	2,3942		+	+		+						
FONTS-BOUILLANTS <i>ST Parize la Chasnel</i>	2,7448			+		+						
CLAIRES-FONTAINES <i>Château-neuf-les-B.</i>	2,7984		+	+	±	+			±			
LES ROMAINS <i>Beauregard Vendon</i>	2,9747			+		+						
LARBAUD 6 <i>ST Yorre</i>	3,1015		+	+		+			+	+		
ST VICTOR <i>Royal</i>	3,2170		±	+		+				±		
N ^{lle} PARMENTIER <i>ST Yorre</i>	3,3492			+		+						
G ^{de} SOURCE <i>ST Yorre</i>	3,4401		+	+		+			+			
ANNETTE <i>ST Yorre</i>	3,4561		+	+		+			+			
CELESTINS <i>Vichy</i>	3,6340		+	+		+						
DOCKS <i>ST Yorre</i>	3,9084			+		+			+	+		
VERITABLE <i>ST Yorre</i>	3,9365		+	+		+			+	+		
LEGERE <i>ST Yorre</i>	3,9855		+	+		+			+			
ROCHETTE <i>Chatel-Guyon</i>	4,1590			+		+						
N ^{lle} ST LOUIS <i>ST Yorre</i>	4,1864			+		+						
CLEMENT-FRANÇOIS <i>ST Yorre</i>	4,2114		+	+		+			+			
EFFICACE <i>ST Yorre</i>	4,2490		+	+		+			+			
MESDAMES <i>Vichy</i>	4,2803		±	+		+						
LES GARÇONS <i>ST Nectaire</i>	4,4630		+	+		+						
CORNADORE <i>ST Nectaire</i>	4,5020		+	+		+						
COMMERCIALE <i>ST Yorre</i>	4,5546			+		+			+	+		
FELIX <i>LE Mont-Dore</i>	4,5560			+		+						
LOUISE <i>Chatel-Guyon</i>	4,5610		+	+		+			±	+		

TABEAU N° 3 (suite)

SOURCES ET LOCALITES	EXTRAITS EN g/litre	ELEMENTS										
		Ag	Ba	Cu	Ga	Mn	Mo	Ni	Pb	Ti	V	Zn
GILBERT <i>St Yorre</i>	4,5691		+	+		+			+			
UNIVERS <i>St Yorre</i>	4,5707		+	+		+			+	+		
ST ANGE <i>St Yorre</i>	4,6524	+	+	+		+						
DOCTEUR <i>St Yorre</i>	4,6772		+	+		+			+			
JANETTE <i>La Boulou</i>	4,6940	±		+		+						
CHOUSSY <i>La Bourboule</i>	4,7130		+	+		+	+					
CAVENTOU <i>St Yorre</i>	4,7762		+	+		+			+	+		
SANS RIVALE <i>St Yorre</i>	4,7918		+	+		+			+	+		
MARCEAU <i>St Yorre</i>	4,8052			+		+						
LE LYS <i>Vichy</i>	4,8980		+	+		+						
AGREABLE <i>St Yorre</i>	4,9282		+	+		+			±			
SUPREME MERCEDES <i>St Yorre</i>	4,9417		+	+		+			+	+		
BONNE MERE <i>St Yorre</i>	4,9442			+		+						
LE DÔME <i>Vichy</i>	4,9790		+	+		+						
CORNELIE <i>Vichy</i>	4,9828		+	+		+						
G ^{de} GRILLE <i>Vichy</i>	5,0330		+	+		+						
CAPITEUSE <i>St Yorre</i>	5,0340			+		+						
EAUX VIVES <i>St Yorre</i>	5,0476		+	+		+						
CHOMEL <i>Vichy</i>	5,0530		+	+		+						
GUBBLER 2 <i>Chatal-Guyon</i>	5,0790			+		+						
LEON GAMBETTA <i>St Yorre</i>	5,0936			+		+						
BOUSSANGE <i>Vichy</i>	5,1010		+	+		+						
LE PARC <i>Vichy</i>	5,1241		±	+		+						

TABLEAU N° 3 (suite)

SOURCES ET LOCALITES	EXTRAITS EN g/litre	ELEMENTS										
		Ag	Be	Cu	Ge	Mn	Mo	Ni	Pb	Ti	V	Ga
HOPITAL Vichy	5,1500		+	+		+						
SUZANNE Chatel-Guyon	5,1820		+	+		+			+			
PRIMERA ST Priest - B ^{er}	5,3299			+		+						
YVONNE Chatel-Guyon	5,3500		+	+		+			+			
LA JADE ST Yorre	5,4667		+	+		+						
GROS BOUILLON ST Neclaire	5,5112		+			+						
ALPHONSINE ST Yorre	5,5166		+	+		+				+		
DENISE ST Yorre	5,5622		+	+		+						
Nelle St SARDON Chatel-Guyon	5,7524		+	+		+						
BLEUE ST Neclaire	5,7920		+	+		+						
MARGUERITE Chatel-Guyon	5,8000		+	+		+			+			
MIRATON Chatel-Guyon	5,8300		+	+		+						
GERMAINE Chatel-Guyon	5,9878		+	+		+		+	+			
Vic s/Cère	6,0065		+	+		+					+	
CARNOT Chatel-Guyon	6,0204	+		+		+			+			
LE PARC ST Neclaire	6,1010		+			+						
ST HAN Chatel-Guyon	6,1020		+	+		+						

TABLEAU N° 3 (fin)

LEGENDE : + Présence
 + Présence en faible quantité

CHAPITRE III

ANALYSE SPECTROGRAPHIQUE QUANTITATIVE DIRECTE DU MANGANÈSE

I. — Choix du standard interne et des paires de raies homologues

II. — Préparation du standard, des étalons, de la matrice

- A. — *PRÉPARATION DU STANDARD.
MÉLANGE GRAPHITE-STANDARD.*
- B. — *PRÉPARATION DE LA SÉRIE D'ÉTALONS.
MÉLANGE ÉTALON-STANDARD.*
- C. — *PRÉPARATION DE LA MATRICE.*

III. — Préparation des mélanges à spectrographier

IV. — Paramètres instrumentaux

V. — Résultats

ANALYSE SPECTROGRAPHIQUE QUANTITATIVE DIRECTE DU MANGANÈSE

Le manganèse se trouvant en quantité suffisante dans les extraits secs des eaux, il a été possible d'envisager son dosage sur l'extrait, sans avoir recours à son isolement chimique préalable.

Nous utilisons la méthode du standard interne que nous avons décrite au chapitre I.

I. — Choix du standard interne et des paires de raies homologues

Nous nous sommes efforcés de respecter au mieux les conditions requises pour l'emploi d'un standard interne (1, 3, 4), à savoir :

- le standard interne doit être ajouté en faible quantité ;
- il doit être d'une pureté telle, qu'il n'entraîne aucune contamination du milieu analysé ;
- la raie du standard interne doit avoir un potentiel d'excitation voisin de celui de la raie analytique ;
- la raie choisie doit être exempte de self-absorption ;
- la raie choisie doit être de longueur d'onde aussi voisine que possible de celle de la raie analytique.

Nous avons porté notre choix sur le germanium (2), dont nous avons fixé la concentration à 550 $\mu\text{g/g}$ de graphite, de façon à obtenir pour la raie standard une densité optique voisine de celle obtenue pour la raie du manganèse, dans chacun des échantillons soumis à l'analyse. Enfin, nous avons vérifié que pour le milieu étudié, dans lequel ont été introduites des concentrations fixes de manganèse et de germanium, le rapport IMn/IGe ne subissait pas de variation supérieure à 8 %. Ne pouvant travailler sur les raies les plus sensibles du manganèse 4034,49 - 4033,07 - 4030,75, en raison de la présence des bandes du cyanogène, nous avons choisi la raie 2 801,08 et pour le germanium la raie 2 754,59.

II. — Préparation du standard, des étalons, de la matrice

La préparation de l'étalonnage consiste à introduire une quantité constante d'élément standard et des quantités variables de l'élément à doser dans une poudre constituée, à parties égales, de graphite et d'une matrice de composition aussi voisine que possible de celle de l'extrait analysé, au moins pour ses éléments majeurs.

En réalité, on incorpore d'abord l'élément standard et l'élément à doser à la poudre de graphite. On prépare ainsi plusieurs poudres étalons à base de graphite, que l'on mélange ensuite à la matrice, correspondant à l'extrait du type d'eau analysée. Cette façon de procéder permet de tenir compte des variations de composition de l'eau, en ne modifiant que la matrice et en utilisant les mêmes étalons à base de graphite. Nous décrirons donc successivement la préparation du standard, des étalons et de la matrice.

A. — PRÉPARATION DU STANDARD MÉLANGE GRAPHITE-STANDARD

Comme nous l'avons précisé, l'élément standard doit figurer dans les extraits analysés et dans les étalons en quantité rigoureusement définie et constante ; pour pallier les variations inévitables dues à des erreurs de mesure, nous préparons un stock de graphite renfermant l'élément standard et c'est cette poudre qui sert d'une part à la confection des étalons et d'autre part à la préparation de l'échantillon à doser.

Afin d'obtenir des mélanges parfaitement homogènes et étant donnée la faible quantité de standard à ajouter, nous avons préféré recourir à l'emploi d'une solution de l'élément standard plutôt qu'à l'un de ses sels pulvérulents. La solution utilisée est préparée par dilution d'une solution aqueuse d'oxalate de germanium de pureté spectrographique, contenant 1 gramme de l'élément pour 100 ml de solution et fournie par Johnson Matthey. La dilution est faite avec de l'eau épurée extemporanément, par passage sur un lit de résines mélangées.

Sur le graphite mis directement dans un mortier d'agate, on dépose d'abord goutte à goutte un volume de solution, correspondant à la moitié du poids de graphite, en ayant soin de répartir les gouttes de façon homogène sur la surface de la poudre. En effet, nous avons déterminé ces proportions de façon à éviter tout débordement de la solution en dehors de la masse de graphite, et à limiter ainsi les pertes par dépôt sur les parois du mortier. On évapore ensuite sous lampe infra-rouge et, après dessiccation complète et passage à l'étuve, on triture la poudre ainsi obtenue pendant 30 mn environ. Le standard est préparé par fractions de 4 g au maximum, réunies ensuite et homogénéisées à nouveau par trituration au mortier.

B. — PRÉPARATION DE LA SÉRIE D'ÉTALONS MÉLANGE ÉTALON-STANDARD

Elle est fondée sur le même principe que la préparation du standard, à partir d'une solution aqueuse à 1 % d'élément (p/v) (Johnson Matthey). On prépare une série de dilutions contenant 20 $\mu\text{g/ml}$, 40 $\mu\text{g/ml}$, 80 $\mu\text{g/ml}$ et 100 $\mu\text{g/ml}$.

Selon le principe précédemment énoncé, 2 ml de chacune de ces dilutions sont incorporés à 4 g de poudre standard à base de graphite. On obtient ainsi une série de quatre étalons, contenant par gramme de poudre : 10 μg , 20 μg , 40 μg et 50 μg de manganèse et chacune 550 μg de germanium.

C. — PRÉPARATION DE LA MATRICE

En tenant compte de leur teneur en cations K^+ , Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , en anions CO_3H^- , SO_4^{--} , Cl^- , ainsi que des pourcentages respectifs des divers ions les uns par rapport aux autres, les eaux sont groupées en familles ; pour chacune d'entre elles il est possible de confectionner une matrice représentant la composition moyenne.

La matrice est préparée en mélangeant dans les proportions déterminées, du carbonate disodique, du carbonate de calcium, du chlorure de magnésium, du sulfate de calcium, du chlorure de sodium et du chlorure de potassium de qualité « pour analyse ».

Exemple de matrice utilisée pour quelques eaux de Saint-Yorre :

Carbonate de calcium	0,282 g
Chlorure de magnésium, $6\text{H}_2\text{O}$	0,335 g
Chlorure de potassium	0,487 g
Chlorure de sodium	0,504 g
Sulfate de calcium, $2\text{H}_2\text{O}$	0,550 g
Carbonate disodique	7,837 g

III. — Préparation des mélanges à spectrographier

Pour chaque plaque on prépare :

- un mélange témoin contenant un poids égal de matrice et de poudre de graphite standard ;
- quatre mélanges étalons contenant un poids égal de matrice et de poudre de graphite étalon-standard à 10, 20, 40, 50 μg de manganèse ;
- quatre mélanges à doser contenant un poids égal d'extrait de source et de poudre de graphite standard.

Les mélanges sont faits à l'agitateur puis mis en électrode.

IV. — Paramètres instrumentaux

Après un séjour des électrodes de 24 heures à 100° on effectue sur une même plaque deux enregistrements, d'une part des spectres des séries d'étalons et du témoin, et d'autre part des extraits à analyser.

Les enregistrements sont faits dans les conditions suivantes :

- Electrodes : cratère de 3 mm de diamètre et de 4 mm de profondeur taillé dans une baguette de graphite de 7 mm de diamètre.
- Contre-électrode : baguette de graphite de 3 mm de diamètre équipée d'un disque de nickel de 15 mm en diamètre et 7 mm d'épaisseur, destiné à faciliter la diffusion de la chaleur.

- Entrode : 2 mm.
- Evaporation anodique dans un arc continu de 12 ampères.
- Temps de pose : 45 secondes.
- Ouverture de fente de 10 μ m.
- Filtre à trois échelons.
- Plaque Kodak B₁₀.

V. — Résultats

On trace la courbe de travail, comme il est indiqué au chapitre II et, pour chaque eau analysée, on calcule la quantité de manganèse en μ g par gramme d'extrait, puis en μ g par litre d'eau (tableau I).

La figure 1 montre la courbe obtenue. On notera qu'elle passe par l'origine (absence de manganèse dans la matrice, absence de fond continu).

TABLEAU I
RÉSULTATS DES DOSAGES DU MANGANÈSE

Nom de la Source	Lieu d'émergence (Bassin)	Extrait en g/l	Manganèse en μ g/g d'extrait	Manganèse en μ g/l d'eau
Intermittente	Saint-Yorre	1,5988	70,60	112,90
Des Souverains	Saint-Yorre	2,3339	22,00	51,40
Saint-Blaise	Saint-Yorre	2,3942	30,00	71,80
Larbaud	Saint-Yorre	3,1015	63,60	197,40
Nouvelle Parmentier	Saint-Yorre	3,3492	40,30	135,00
Grande Source	Saint-Yorre	3,4401	46,20	158,90
Annette	Saint-Yorre	3,4561	30,00	103,70
Docks	Saint-Yorre	3,9084	55,70	217,70
Véritable	Saint-Yorre	3,9365	40,70	160,40
Légère	Saint-Yorre	3,9855	26,00	103,60
Nouvelle Saint-Louis	Saint-Yorre	4,1865	26,20	109,70
Clément François	Saint-Yorre	4,2114	22,10	93,10
Efficace	Saint-Yorre	4,2490	82,00	348,40
Commerciale	Saint-Yorre	4,5546	53,00	241,40
Gilbert	Saint-Yorre	4,5691	19,20	87,70
Univers	Saint-Yorre	4,5707	102,60	469,00

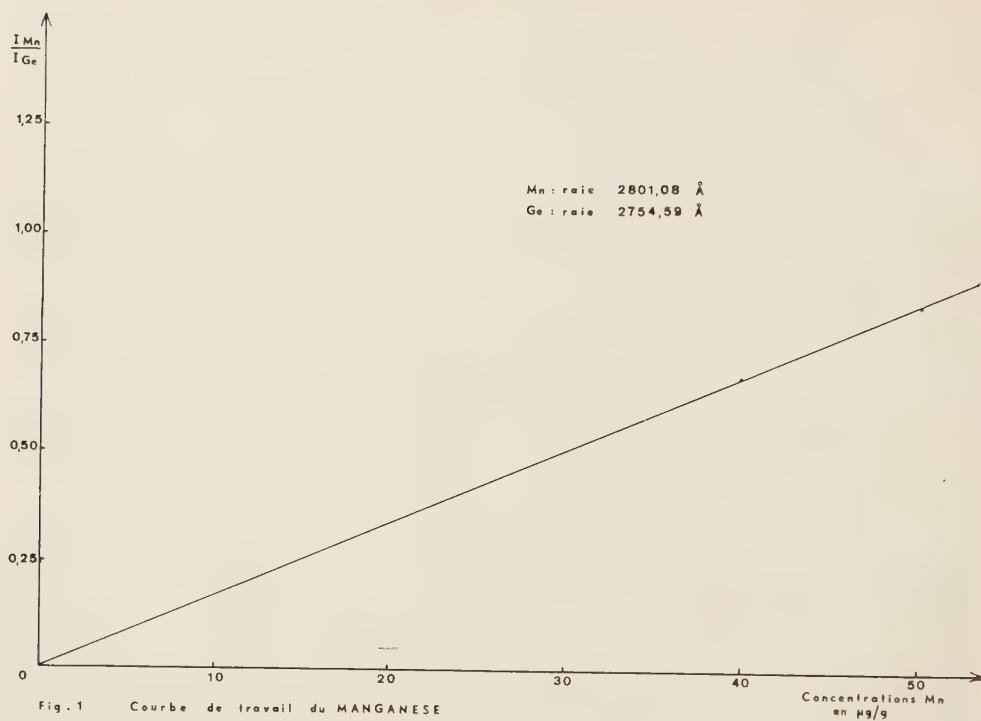
TABLEAU I (suite)

Nom de la Source	Lieu d'émergence (Bassin)	Extrait en g/l	Manganèse en $\mu\text{g/g}$ d'extrait	Manganèse en $\mu\text{g/l}$ d'eau
Saint-Ange	Saint-Yorre	4,6524	32,40	150,70
Docteur	Saint-Yorre	4,6772	26,10	122,20
Caventou	Saint-Yorre	4,7762	64,80	309,50
Sans Rivale	Saint-Yorre	4,7918	38,20	183,20
Marceau	Saint-Yorre	4,8056	21,30	102,40
Suprême Mercédès . .	Saint-Yorre	4,9417	26,70	132,00
Bonne Mère	Saint-Yorre	4,9442	31,00	153,30
Agréable	Saint-Yorre	4,9282	27,50	135,50
Capiteuse	Saint-Yorre	5,0340	40,80	205,40
Eaux Vives	Saint-Yorre	5,0476	66,00	333,10
Léon Gambetta	Saint-Yorre	5,0936	62,20	316,80
La Jade	Saint-Yorre	5,4667	20,50	112,10
Alphonsine	Saint-Yorre	5,5166	36,90	203,60
Denise	Saint-Yorre	5,5622	21,40	119,00
Célestins	Vichy	3,7037	18,20	67,60
Hôpital	Vichy	5,1500	24,20	124,60
Louise	Châtel-Guyon	4,7664	29,90	285,00
Yvonne	Châtel-Guyon	5,9544	36,10	430,00

Les résultats sont donnés avec un écart-type de 0,03 et une erreur relative de $\pm 6 \%$

BIBLIOGRAPHIE

1. AHRENS, L.H., TAYLOR, S.R. — Spectrochemical Analysis, 2^e éd., Addison-Wesley (1961).
2. FRISQUE, A.J. — Anal. Chem. (1957). 29, 1277.
3. PINTA, M. — Recherche et dosage des éléments traces. Dunod (1962).
4. SMITH, A.C., GUMMINGS, W.C. — Publication du G^e.M.S. (1964), n° 4, 587.



TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

MÉTHODES GÉNÉRALES DE SÉPARATION

I. — Insolubilisation

- A. — *PAR COMPLEXE ORGANIQUE.*
- B. — *PAR COPRÉCIPITATION ET ENTRAÎNEMENT
PAR DES COMPOSÉS MINÉRAUX INSOLUBLES.*

II. — Echange d'ions

- A. — *MODALITÉS D'UTILISATION.*
 - 1. — *FIXATION DES ÉLÉMENTS DOMINANTS
SUR L'ÉCHANGEUR.*
 - 2. — *FIXATION DE LA TOTALITÉ DES ÉLÉMENTS
SUIVIE D'ÉLUTION SÉLECTIVE.*
 - 3. — *FIXATION DES ÉLÉMENTS TRACES SEULS
SUIVIE D'ÉLUTION.*
- B. — *TYPES D'ÉCHANGEURS UTILISÉS.*
 - 1. — *ÉCHANGEURS DE CATIONS.*
 - 2. — *ÉCHANGEURS D'ANIONS.*

III. — Extraction par solvants

- A. — *PRINCIPE DE LA MÉTHODE.*
 - 1. — *DONNÉES DU PROBLÈME.*
 - 2. — *SCHÉMA EXPÉRIMENTAL.*
 - 3. — *INTERPRÉTATIONS.*
 - 4. — *EXTRACTIONS MULTIPLES.*
- B. — *AVANTAGES DE L'EXTRACTION PAR SOLVANTS.*
- C. — *APPLICATION A L'ANALYSE DES EAUX.*

MÉTHODES GÉNÉRALES DE SÉPARATION

Mise à part la méthode d'électrodéposition, de réalisation difficile sur un ensemble d'éléments traces particulièrement complexe, les procédés d'isolement des éléments traces peuvent se classer dans les trois groupes suivants :

- Méthodes d'insolubilisation.
- Méthodes de séparation sur échangeurs d'ions solides.
- Procédés d'extraction par solvants.

La méthode recherchée, en vue d'un dosage spectrographique ultérieur, doit permettre la séparation de la plus grande variété d'éléments possibles en une seule opération.

I. — Insolubilisation

L'isolement par précipitation des éléments majeurs, constituant la matrice d'origine de l'échantillon, entraîne dans la totalité des cas des pertes importantes par adsorption, occlusion ou coprécipitation des éléments traces. Cette technique ne mérite pas, de ce fait, une étude particulière dans le cas qui nous occupe. Par contre, les phénomènes de coprécipitation et d'adsorption sont largement mis à profit dans l'insolubilisation des éléments traces eux-mêmes, soit à l'état de complexe organique, soit sous forme de composés minéraux.

A. — *INSOLUBILISATION SOUS FORME DE COMPLEXES ORGANIQUES*

L'entraînement des traces est réalisé grâce à la coprécipitation d'autres éléments minéraux, rajoutés en quantité convenable, ou grâce à un excès du réactif organique lui-même. Enfin, l'association d'agents complexants est souvent mise à profit pour la séparation d'un maximum d'éléments et l'amélioration du rendement. Le Cupferron a servi à Strock et Drexler (18) pour le dosage des traces dans les eaux minérales.

La Thiocétamide est utilisée par Edward Mallory Jr (3) pour la précipitation quantitative des éléments sous forme de sulfures avant leur détermination

spectrographique ; Pevtsov, Manova, Krasil' Shchik (9) l'associent au diethyldithiocarbamate de sodium pour le dosage spectrographique des éléments traces dans les solutions d'alcalins et d'alcalino-terreux.

Mitchell et Scott (8, 9, 13, 14, 15) ont mis au point une série de méthodes faisant intervenir le fer et l'aluminium comme coprécipitant et un mélange de 8-hydroxyquinoléine, de thionalide et d'acide tannique. Ces derniers réactifs ont trouvé de larges applications pour l'étude des traces dans les roches (24), les sols et les plantes (19, 1, 5), les matériaux biologiques (16) et plus récemment dans les eaux (17) et les solutions de sels alcalins (4).

Weiss et ses collaborateurs (7, 20, 23, 22, 21, 6) proposent une méthode fondée sur l'insolubilisation et l'entraînement par cristallisation du réactif organique lui-même au sein de la solution analysée. Cette élégante méthode de « cocrystallisation » a été appliquée notamment au dosage des éléments traces dans l'eau de mer.

B. — PRÉCIPITATION ET ENTRAÎNEMENT PAR DES COMPOSÉS MINÉRAUX INSOLUBLES

Tout comme dans les procédés d'insolubilisation à l'aide de réactifs organiques, la précipitation et l'entraînement des traces par des composés minéraux peuvent être obtenus soit par l'addition d'éléments minéraux coprécipitants, soit par la précipitation d'un excès du réactif.

Les composés minéraux les plus couramment utilisés sont les sulfures et les hydroxydes. Dans l'application aux techniques spectrographiques, on préfère l'emploi des sulfures, dont la volatilité favorise l'évaporation des éléments traces dans l'arc. On recherche de préférence les sulfures de métaux, dont le spectre peu riche en raies n'expose pas aux interférences optiques. Le sulfure de cadmium est employé par Pevtsov et Manova (10) pour l'étude des éléments traces des solutions de sels d'alcalins et d'alcalino-terreux et par Sadikov et Khakhalina (12) pour le dosage des éléments traces des eaux.

Pitet (11) entraîne les traces sous forme de sulfures avec un précipité de soufre obtenu par oxydation de l'excès de réactif.

II. — Echange d'ions

A. — MODALITÉS D'UTILISATION

L'application particulière des échangeurs d'ions à l'analyse des éléments traces peut être envisagée selon trois modalités principales :

- Fixation des éléments dominants sur l'échangeur.
- Fixation de la totalité des éléments, suivie d'élution sélective.
- Fixation des éléments traces seuls, suivie d'élution.

1. — FIXATION DES ÉLÉMENTS DOMINANTS SUR L'ÉCHANGEUR.

Cette méthode est essentiellement utilisée en métallurgie pour la recherche de certains éléments traces dans les métaux de haute pureté par exemple. La disproportion entre les concentrations provoque un effet d'interférence et

l'élimination, sur échangeur d'ions, de la presque totalité de l'élément dominant favorise les déterminations spectrographiques ultérieures. Ce procédé, réservé presque exclusivement aux cas où la matrice d'origine est constituée par un élément unique, ne conduit pas à la concentration des éléments traces mais à leur isolement.

2. — FIXATION DE LA TOTALITÉ DES ÉLÉMENTS, SUIVIE D'ÉLUTION SÉLECTIVE.

Comme dans le procédé précédent on emploie généralement des volumes importants de résine et de solutions éluantes. Les éluats, contenant les éléments séparés, doivent être soumis de toute façon à une concentration préalable, avant l'analyse spectrographique.

3. — FIXATION DES ÉLÉMENTS TRACES SEULS, PUIS ÉLUTION.

Cette méthode nous a semblé la plus adaptée au cas des eaux minérales, car elle permet de fixer, sur une quantité d'échangeurs relativement faible, la majorité des éléments traces d'un très grand volume d'eau (20 à 30 litres). L'éluution ultérieure des éléments traces peut être effectuée à l'aide d'un volume très faible de solution éluante. C'est le seul procédé, qui permette à la fois une séparation sélective et une concentration importante des éléments traces ; c'est pourquoi, nous lui avons consacré quelques essais.

B. — TYPES D'ÉCHANGEURS UTILISÉS

Les échangeurs utilisés appartiennent aux deux catégories classiques d'échangeurs :

- échangeurs de cations ;
- échangeurs d'anions.

1. — ÉCHANGEURS DE CATIONS.

Les résines échangeuses fortes, à radical $-\text{SO}_3\text{H}$, sont relativement peu utilisées en raison d'un manque de sélectivité dans la fixation des cations. Citons toutefois l'emploi de Zerolit 225 par Burriel-Marti et Alvarez Herrero (2, 3) pour l'analyse spectrochimique des eaux minérales. Les résines échangeuses fortes permettent de différencier cependant certains groupes d'éléments traces ; c'est ainsi que l'on peut fixer globalement les éléments cationiques et, en fonction des conditions opératoires, les séparer des éléments à caractères amphotères tels que le V, Mo, Cr, W (11). Par contre, l'utilisation des échangeurs forts en présence d'agents complexants solubles, tels que l'E.D.T.A., permet de retenir les éléments dominants alcalins et alcalino-terreux, alors que les éléments traces restent en solution sous forme de complexes solubles.

Les résines chélatantes, du type Dowex A¹ ou Chelex 100, à groupement fonctionnel aminodiacétate $-\text{N} = (\text{CH}_2 - \text{COOH})_2$ offrent précisément les avantages de cette dernière méthode. La stabilité des complexes formés entre la résine et les métaux lourds, constituant les éléments traces des eaux minérales, est plus grande que celle des alcalino-terreux ; selon leur habitude les alcalins, surtout le sodium et le potassium, ne donnent aucun complexe. Ce type de

résine offre donc des possibilités certaines dans l'étude des eaux minérales, où les éléments majeurs sont constitués par les alcalins et les alcalino-terreux, tout spécialement le sodium et le calcium.

2. — ÉCHANGEURS D'ANIONS.

La fixation des métaux sur ce type d'échangeurs ne peut se faire évidemment que par l'intermédiaire de complexes anioniques, que la plupart des éléments sont capables d'engendrer.

Les complexes chlorés ont été les plus largement utilisés. Nous citerons les travaux de Kraus et Nelson (10), de Brooks (1), sur le dosage des éléments traces dans l'eau de mer et sur l'analyse des silicates, de Johnson et Polhill (7) sur le dosage du plomb dans les denrées alimentaires.

Faris (6) s'est adressé aux complexes fluorés, pour la séparation d'un grand nombre d'éléments traces.

Les complexes thiocyanés ont permis à Kawabuchi et Kuroda (8) de concentrer le molybdène et le vanadium, en vue de leur dosage dans l'eau de mer.

Signalons enfin l'emploi de filtres échangeurs par Montford (9). Parallèlement aux échangeurs solides comme les résines, il convient de souligner l'existence d'échangeurs d'ions liquides, constitués en fait par un solvant organique polaire plus ou moins dissociable ; il s'agit alors d'une véritable chélation de l'élément par le solvant. Leur application à l'isolement des traces (4, 5) se rapprochent des techniques d'extraction par solvants, que nous allons envisager maintenant.

III. — Extraction par solvants

Méthode particulièrement intéressante pour la séparation des éléments traces ; elle a déjà fait l'objet de nombreux travaux.

A. — PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Les éléments traces sont extraits, sous forme de complexes organiques, par un solvant non miscible à l'eau et peuvent être concentrés dans un faible volume par rapport à l'échantillon initial. On réalise ainsi en une seule opération à la fois l'isolement et la concentration des traces.

Le rendement de l'extraction est sous l'influence de plusieurs paramètres, que nous allons examiner en détail, en raison de leur importance toute particulière dans la technique que nous avons adoptée pour les eaux minérales.

1. — DONNÉES DU PROBLÈME.

- soit une solution aqueuse d'éléments traces sous forme cationique M^+ ;
- soit un solvant organique S non miscible à l'eau ;
- soit un réactif complexant HR, dont les solubilités respectives dans l'eau et dans le solvant S permettent de définir son coefficient de partage :

$$D_{HR} = \frac{|HR_s|}{|HR_{eau}|} \text{ entre ces deux solvants} \quad (1)$$

— soit la réaction de complexation en solution aqueuse de M^+ par HR, qui s'écrit :



et qui est définie par la constante apparente de dissociation de MR,

$$K'_c = \frac{|HR_{\text{eau}}| \cdot |M^+_{\text{eau}}|}{|MR_{\text{eau}}|} \cdot \frac{1}{|H^+|} \quad (2)$$

— soit le complexe final obtenu MR, dont les solubilités respectives dans l'eau et dans le solvant S permettent également de définir son coefficient de partage entre ces deux solvants :

$$D_c = \frac{|MR_s|}{|MR_{\text{eau}}|} \quad (3)$$

2. — SCHÉMA EXPÉRIMENTAL.

Dans tous les cas le complexe MR est soluble dans le solvant organique S.

a) HR PLUS SOLUBLE DANS L'EAU.

On ajoute le réactif HR à la solution aqueuse des éléments traces à extraire ; on a la réaction (1) définie par la constante K'_c (2).

A l'aide d'une technique choisie, on pratique l'extraction du complexe MR par le solvant S. Le rendement d'extraction sera proportionnel au coefficient de partage D_c de ce complexe (3).

De (3) on tire la valeur de $|MR_{\text{eau}}|$ restant après une extraction, soit :

$$|MR_{\text{eau}}| = \frac{|MR_s|}{D_c} \quad (4)$$

que l'on porte dans l'équation (2) et il vient :

$$K'_c = \frac{|M^+_{\text{eau}}|}{|MR_s|} \cdot D_c \cdot \frac{1}{|H^+|} \cdot |HR_{\text{eau}}| \quad (5)$$

On peut alors définir un nouveau coefficient de partage « apparent » D'_c de l'élément trace M^+ entre l'eau et le solvant S, où il se trouve désormais sous forme de MR :

$$D'_c = \frac{|MR_s|}{|M^+_{\text{eau}}|} \quad (6)$$

On voit que le rendement d'extraction de M^+ est proportionnel à D'_c .

De (5) et (6), on tire alors :

$$D'_c = D_c \cdot \left[\frac{1}{K'_c} \cdot \frac{1}{[H^+]} \cdot [HR_{\text{eau}}] \right] \quad (7)$$

ou en passant aux logarithmes décimaux :

$$\log D'_c = \log D_c + \left[pK'_c + pH + \log [HR_{\text{eau}}] \right] \quad (A)$$

b) HR PLUS SOLUBLE DANS LE SOLVANT ORGANIQUE S.

On pratique l'extraction de l'élément trace M^+ en solution aqueuse en utilisant une solution du réactif complexant HR dans le solvant S. Pour que la réaction de complexation (1) de M^+ par HR se produise, il faut que le réactif HR passe dans la phase aqueuse, en fonction de son coefficient de partage propre D_{HR} (1), qui permet de tirer :

$$[HR_{\text{eau}}] = \frac{[HR_s]}{D_{HR}} \quad (8)$$

Si l'on porte la valeur de $[HR_{\text{eau}}]$ dans l'équation (7), il vient :

$$D'_c = D_c \cdot \frac{1}{K'_c} \cdot \frac{1}{[H^+]} \cdot [HR_s] \cdot \frac{1}{D_{HR}} \quad (9)$$

ou, en passant aux logarithmes décimaux :

$$\log D'_c = \log D_c + \left[pK'_c + pH + \log [HR_s] - \log D_{HR} \right] \quad (B)$$

3. — INTERPRÉTATIONS.

Le rendement d'extraction de M^+ , sous forme de complexe MR par le solvant S est proportionnel à D'_c ou à $\log D'_c$.

Il sera d'autant plus élevé :

- que le complexe MR est plus stable en solution aqueuse : pK'_c élevé ;
- que ce complexe MR est plus soluble dans le solvant S : D_c élevé ;
- que la solution aqueuse possède un pH plus élevé ;
- que les concentrations en réactif HR, soit dans la solution aqueuse $[HR_{\text{eau}}]$, soit dans le solvant S $[HR_s]$ sont plus grandes ;
- que, dans le cas où HR est en solution dans S, son coefficient de partage est plus favorable à l'eau : D_{HR} petit.

Il est possible expérimentalement de fixer certains paramètres :

- le choix du solvant S et du réactif HR imposent pratiquement la valeur de D_{HR} ;

— l'utilisation d'un gros excès de réactif, soit en solution aqueuse, soit en solution dans S, impose pratiquement la valeur de $|HR_{\text{eau}}|$ ou de $|HR_s|$.

Les équations (A) et (B) deviennent alors :

$$\log D'_c = \left[\log D_c + pK'_c \right] + pH + C^{\text{te}} \quad (\text{C})$$

L'extraction quantitative d'un élément trace M^+ , ne dépend plus alors que des propriétés de son complexe MR, définies par D_c et pK'_c et de la valeur du pH imposé à la solution aqueuse.

L'utilisation de tampons permet évidemment de fixer ce dernier, et il sera possible, à un pH donné, d'extraire sélectivement certains éléments traces, le rendement d'extraction ne dépendant plus alors que des propriétés du complexe formé par chacun de ces éléments, selon :

$$\log D'_c = \log D_c + pK'_c + C^{\text{tes}}$$

4. — EXTRACTIONS MULTIPLES.

Si, malgré la conjonction de ces facteurs favorables, le rendement d'extraction D'_c est insuffisant à la suite d'une seule opération, il est possible d'effectuer plusieurs extractions successives.

Après « n » extractions, la quantité d'éléments traces C_n restant sous toutes les formes possibles dans la phase aqueuse est donnée par la formule :

$$C_n = C_o \cdot \left[\frac{1}{1 + \frac{D'_c V'}{V}} \right]^n$$

dans laquelle :

$C_o = |M^+|_{\text{eau}}$ concentration initiale de l'élément trace dans la solution aqueuse ;

V = volume de phase aqueuse soumise à l'extraction ;

V' = volume de solvant S utilisé à chaque extraction.

Il faut noter qu'en général V' est plus faible que V , surtout dans les extractions des éléments traces des eaux minérales, d'où la nécessité d'augmenter n .

B. — AVANTAGES DE L'EXTRACTION PAR SOLVANTS

L'extraction est souvent préférée aux procédés d'insolubilisation ; fondée sur des phénomènes de coprécipitation, l'insolubilisation entraîne en effet une dilution des éléments traces. On vient de voir qu'il est possible d'autre part, si le rendement d'extraction est peu élevé, d'utiliser des extractions successives en continu ou en discontinu et éventuellement à contre-courant (3, 4, 5).

La nature du solvant, du réactif complexant et la valeur du pH, sont autant de paramètres dont le choix offre le maximum de possibilités pour élargir l'éventail des éléments traces séparés par cette méthode.

Enfin l'emploi de mélanges de réactifs et de mélanges de solvants permet d'améliorer le rendement et d'augmenter le nombre d'éléments extraits.

C. — APPLICATION A L'ANALYSE DES EAUX

Burriel-Marti et ses collaborateurs (1, 2) extraient les éléments traces des eaux minérales sous forme de dithizonates et de diethyldithiocarbamates par le chloroforme, en faisant varier le pH de la solution aqueuse initiale. Yasuhiro (20) et ses collaborateurs utilisent l'extraction chloroformique des dithizonates d'un certain nombre d'éléments traces des eaux, en vue de leur étude par chromatographie en couches minces.

De nombreux travaux ont été effectués d'autre part à l'aide des diethyldithiocarbamates de sodium, d'ammonium et de pyrrolidine, pour extraire, par le chloroforme et la méthylisobutylcétone, de nombreux éléments traces de l'eau de mer et des eaux naturelles (8, 9, 21, 12, 11).

Il faut signaler également la 8-hydroxyquinoléine ou oxine, fréquemment ajoutée aux réactifs précédents, et qui a été associée en particulier par Pohl au diethyldithiocarbamate et à la dithizone, pour l'extraction des éléments traces en vue de l'analyse par spectrographie d'émission (17). C'est le protocole de cette méthode que nous avons pratiquement adopté pour notre étude des eaux minérales; nous le décrirons en détail dans l'un des chapitres suivants.

Signalons enfin une méthode originale décrite par Carrit (6), qui s'identifierait plutôt à la chromatographie de partage sur cellulose imprégnée de dithizone.

BIBLIOGRAPHIE

I. — INSOLUBILISATION

1. CHICHILLO, P.P., SPECHT, A.W., WHITTAKER, C.W. — J. Assoc. Offic. Agr. Chemist. (1955), 38, 903.
2. EDWARD, G., MALLORY JR. — Adv. Chem. Sci. (1968), n° 73, 281.
3. FARQUHAR, M.C., HILL, J.A., ENGLISH, M.M. — Anal. Chem. (1966), 38, 208.
4. HEGGEN, G.E., STROCK, L.V. — Anal. Chem. (1953), 25, 859.
5. JOYNER, T., HEALY, M.L., CHAKRAVARTI, D., KOYANAGI, T. — Environ. Sci. Technol. (1967), 1, 417.
6. LAI, M.G., WEISS, H.V. — Anal. Chem. (1962), 34, 1012.
7. MITCHELL, R.L., SCOTT, R.O. — J. Soc. Chim. Ind. (1947), 66, 330.
8. MITCHELL, R.L., SCOTT, R.O. — Spectrochim. Acta. (1948), 3, 367.
9. PEVTSOV, G.A., MANOVA, T.G., KRASIL'SHCHIK, V.S. — Trudy. Nauch. Issled. Inst. Khim. Reakt. (1967), 30, 186.
10. PEVTSOV, G.A., MANOVA, T.G. — Zn. Anal. Khim. (1968), 23, 96.
11. PITET, G. — Thèse Pharmacie, Toulouse (1958).
12. SADIKOV, M.A., KHAKHALINA, A.F. — Uch. Zap. Narsch. Issled. Inst. Geol. Arkt. Reg. Geol. (1966), n° 8, 123.
13. SCOTT, R.O. — Soc. Chim. Ind. (1943), 62, 4.
14. SCOTT, R.O. — Soc. Chim. Ind. (1945), 64, 189.
15. SCOTT, R.O. — Soc. Chim. Ind. (1946), 65, 291.
16. SHIMP, N.F., CONNOR, J., PRINCE, A.L., BEAR, F.E. — Soil. Sci. (1957), 5614.

17. SILVEY, W.D., BRENNAN, R. — *Anal. Chem.* (1962), *34*, 784.
18. STROCK, L.W., DREXLER, S. — *J. Opt. Soc. Amer.* (1941), *31*, 167.
19. VANSELOW, A.P., BRADFORD, G.R. — *Soil. Sci.* (1957), *83*, 75.
20. WEISS, R.V., LAI, M.G. — *Anal. Chem.* (1960), *32*, 475.
21. WEISS, H.V., LAI, M.G., GILLESPIE, A. — *Anal. Chim. Acta.* (1961), 550.
22. WEISS, H.V., LAI, M.G. — *Talanta* (1961), *8*, 72.
23. WEISS, H.V., LAI, M.G. — *Anal. Chim. Acta.* (1963), *28*, 242.
24. ZAREMBA, J. — *Chemia. Analit.* (1967), *12*, 305.

II. — ÉCHANGE D'IONS

1. BROOKS, R.R. — *Analyst.* (1960), *85*, 745.
2. BURRIEL-MARTI, F., ALVAREZ-HERRERO, C. — *Inf. Quim. Anal.* (1962), *16*, 68.
3. BURRIEL-MARTI, F. — *Ann. Inst. Hydr. Clim.* (1963), *31*, 1.
4. CLINGMAN, A.L., PARRISH, J.R. — *J. Appl. Chem.* (1963), *13*, 193.
5. COLEMAN, C.F., BLAKE, C.A. Jr, BROWN, K.B. — *Talanta* (1962), *nº 9*, 297.
6. FARIS, J.P. — *Anal. Chem.* (1960), *32*, 520.
7. JOHNSON, E.I., POLHILL, R.D.A. — *Analyst.* (1957), *82*, 238.
8. KAWA BUCHI, K., KURODAR. — *Anal. Chim. Acta.* (1969), *46*, 23.
9. MONTFORD, B. — *Can. Spectrosc.* (1968), *13*, 4.
10. NELSON, F., KRAUSS, K.A. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1954), *76*, 5916.
11. SAMUELSON, O. — *Suensk. Kem. Tid.* (1939), *51*, 195.

III. — EXTRACTION PAR SOLVANTS

1. BURRIEL-MARTI, F., HERRERO, C.A. — *Inform. Quim. Anal.* (1961), *15*, 151.
2. BURRIEL-MARTI, F., HERRERO, C.A. — *Ann. Inst. Hydr. Clim.* (1963), *31*, 1.
3. BROOKS, R.R. — *Talanta* (1965), *12*, 505.
4. BROOKS, R.R. — *Talanta* (1965), *12*, 511.
5. BROOKS, R.R. — *Geochim. Cosmochim. Acta.* (1965), *29*, 1639.
6. CARRITT, D.E. — *Anal. Chem.* (1953), *25*, 1927.
7. EREMENKO, V. — *Gicokhim. Materialy* (1959), *29*, 248.
8. JOYNER, T., HEALY, M.L., CHAKRAVARTI, D., KOYANAGIT. — *Environ. Sci. Technol.* (1967), *1*, 13.
9. KLIMOV, I.T., EREMENKO, V. — *Gicokhim. Materialy* (1959), *29*, 254.
10. KUZ'MIN, N.M. — *Zav. Lab.* (1966), *32*, 1349.
11. LAKANEN, ESKO. — *Atomic Absorption Newsletters* (1966), *5*, 17.
12. LIBINA, R.I., MARGOLIN, L.S., MILLER, A.D., SERGEEV, E.A. — *Tructy, Uses, Nauch, Issled, Inst., Metodiki, i, Tekh, Ruzredki* (1961), *3*, 917.
13. MORRISON, G.H. — *Anal. Chem.* (1958), *30*, 362.
14. MORRISON, G.H. — *Anal. Chem.* (1960), *32*, 37.
15. MORRISON, G.H. — *Anal. Chem.* (1962), *34*, 64.
16. MORRISON, G.H. — *Anal. Chem.* (1964), *36*, 93.
17. POHL, F.A. — *Z. Anal. Chem.* (1953), *139*, 241.
18. POHL, F.A. — *Z. Anal. Chem.* (1954), *141*, 81.
19. SIECKER, H., HARTKAMP, H. — *Angew. Chem.* (1955), *67*, 173.
20. YASUHIRO, YAMANE, MOTOICHI, MIYAZAKI. — *Eisi Kagaku* (1967), *13*, 212.
21. ZHAVORONKINA, T.K. — *Trudy, Morsk, Gichofiz, Inst., Akad., Nauk SSSR* (1960), *2*, 38.

CHAPITRE II

ESSAIS DE SÉPARATION SUR ÉCHANGEURS D'IONS

I. — Essais qualitatifs sur résine cationique Dowex 50 x 2

A. — *PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL.*

B. — *RÉSULTATS.*

II. — Essais qualitatifs de la résine complexante Dowex A¹ ou Chelex 100

A. — *PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL.*

B. — *RÉSULTATS.*

III. — Essais quantitatifs de la résine complexante Dowex A¹

A. — *PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL.*

B. — *ESSAIS SPECTROGRAPHIQUES DU MOLYBDÈNE
ET DU VANADIUM.*

C. — *ESSAIS RADIOISOTOPIQUES DE Ag, Cr, Cu, Fe, Ni.*

D. — *INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS.*

ESSAIS DE SÉPARATION SUR ÉCHANGEURS D'IONS

L'isolement des éléments traces à l'aide de résines échangeuses d'ions présente deux avantages qui justifient les essais que nous avons réalisés : la simplicité de mise en œuvre du procédé et la limitation des risques de contamination par l'emploi d'un nombre réduit de réactifs.

Notre étude a porté sur deux types d'échangeurs de cations :

la résine Dowex 50 $\times$ 2 de type sulfonique
et la résine complexante Dowex A¹ au Chelex 100.

Nous n'avons pas envisagé l'emploi d'échangeurs d'anions car ils nécessitent la formation préalable des complexes anioniques et très souvent une concentration des échantillons.

I. — Essais qualitatifs sur résine cationique Dowex 50 $\times$ 2 (100 — 200 Mesh)

Nous avons utilisé cette résine sous forme sodium, dans le but d'éliminer cet élément et de fixer d'emblée sur une faible quantité de résine tous les éléments traces cationiques contenus dans l'échantillon initial d'eau minérale.

A. — *PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL*

Sur une colonne de résine de 18 mm de diamètre et de 10 cm de hauteur, on fait passer l'eau préalablement traitée par une quantité convenable d'acide chlorhydrique 0,1 N, pour détruire les bicarbonates, puis amenée à pH7. Le débit est réglé à environ 200 ml à l'heure. La résine est rincée par de l'eau désionisée à pH7, puis traitée successivement par de l'acide chlorhydrique N, 2 N, 2,5 N, 3 N, 6 N, à raison de 100 ml de chaque solution.

Une fraction aliquote de l'échantillon d'eau initial, l'éluat recueilli après le passage sur résine, l'eau de rinçage et chacune des fractions chlorhydriques éluées, sont évaporés à sec. Chaque résidu d'évaporation obtenu est mélangé

à son poids de graphite, en vue d'être soumis à l'examen spectrographique dans les conditions suivantes :

- électrodes : 3 mm $\times$ 4 mm ;
- contre-électrodes de 3 mm ;
- entrode de 2 mm ;
- fente de 10 μ m ;
- temps de pose : 2 mn ;
- arc de 12 A.

Nous n'avons procédé qu'à des essais qualitatifs dans le seul but de repérer la présence des éléments traces dans chacune des fractions obtenues et de s'assurer ainsi de l'élimination d'éléments dominants tels que Na, K, Ca et Mg.

B. — RÉSULTATS

Les tableaux I et II montrent les résultats obtenus sur deux eaux différentes : la source Boussange de Vichy et la source Professeur Carnot de Châtel-Guyon.

TABLEAU I

SOURCE BOUSSANGE - RÉSINE DOWEX 50 X₂

Eléments	Eau avant résine	Premier éluat	Rinçage	N	2 N	2,5 N	3 N	6 N
Al	++	+	+++	+++	++	++	++	+
As	0	0	0	++++	0	0	0	0
B	+++	+++	+++	0	+	+	+	+
Ca	+++	++	+++	+++++	++	++	++	++
Cu	+	+	+	+++	++	++	++	+++
Fe	++	±	+++	+++	++	++	++	++
K	+	±	±	+	±	0	0	+
Li	+	+	+	+	0	0	0	+
Mg	++	++	+	+++++	++	±	±	+
Mn	++	+	++	+++	+	±	+	+
Na	++	++	++	++	+	+	±	+
Pb	0	0	+	±	0	0	0	0
Si	+++	+++	+++	+	+	+	++	+
Sr	++	+	+	+++	++	++	++	+

TABLEAU II

SOURCE PROFESSEUR CARNOT - RÉSINE DOWEX 50 X₂

Eléments	Eau avant résine	Premier éluat	Rinçage	N	2 N	2,5 N	3 N	6 N
Ag	0	0	0	0	—	— — —	+	±
Al	+	+	+	+	+	+	+	+
B	+	—	+	0	+	+	+	+
Ca	+	—	+	+	+	+	+	+
Cr	0	0	0	0	+	+	+	+
Cu	+	+	+	+	+	+	+	+
Fe	+	+	+	+	+	+	+	+
Ga	0	0	0	0	—	+	+	0
Ge	0	0	0	±	+	+	+	+
K	+	±	+	+	±	0	0	0
Li	+	+	+	+	0	0	0	+
Mg	+	+	+	+	+	+	+	+
Mn	+	±	+	+	+	+	+	+
Na	+	+	+	+	+	+	±	+
Pb	+	+	+	+	+	+	+	+
Si	+	+	+	+	+	+	+	+
Sn	0	0	0	0	—	+	0	0
Sr	+	+	+	+	+	+	+	+
Ti	0	0	0	0	+	+	+	0
Zn	0	0	0	0	0	+	0	0

L'analyse des résultats appelle les commentaires suivants :

1. — Il semble qu'aucun élément trace ne soit retenu quantitativement ; certains cependant subissent une concentration appréciable tels que : As, Cr, Ti, Zn.

2. — Le calcium, le magnésium, le sodium et le potassium sont présents dans tous les éluats, avec une nette prédominance dans la première fraction chlorhydrique, à côté de Fe, Cu, Mn, Ge et Pb. Il ne semble donc pas que

l'on puisse envisager d'obtenir dans un premier temps l'élimination sélective de Ca, Mg, Na et K, suivie d'une élution ultérieure des traces.

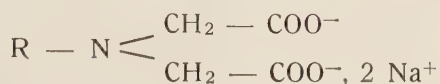
De plus, en raison de la lenteur des échanges sodium - éléments traces, la fixation de ces derniers sur la résine sulfonique n'est pas quantitative. Aussi avons-nous préféré nous orienter vers l'emploi d'une résine complexante, plus sélective des cations lourds plurivalents.

II. — Essais qualitatifs de la résine complexante

Dowex A¹ ou Chelex 100

(50 — 100 Mesh)

L'étude de cette résine et quelques-unes de ses applications analytiques ont été publiées récemment par Rosset (10). A base d'un copolymère styrolène-divinylbenzène, elle est caractérisée par la présence de groupements aminodiacétate, identiques à ceux de l'E.D.T.A., selon le schéma suivant :



On la trouve dans le commerce, sous le nom de Dowex A¹ distribuée par la Dow Chemical Compagny et sa qualité analytique purifiée est délivrée sous le nom de Chelex 100 par les laboratoires Bio-Rad.

En raison de sa grande affinité pour les cations de métaux lourds, elle a été particulièrement étudiée en vue de la récupération des éléments traces en présence de quantités importantes de cations alcalins. Les alcalins ne donnant pas de complexes stables, il est possible de retenir les traces sur une faible quantité de résine et de les récupérer par conséquent dans un faible volume d'éluat. Il est donc possible d'obtenir simultanément leur séparation et leur concentration. C'est ainsi que le cuivre a été récupéré dans des solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium (5), de sels d'ammonium (12) et de sels de magnésium (1). Nakagawa et Ward (7) utilisent cette résine pour concentrer le molybdène en vue de son dosage dans les eaux. Collins et coll. (4) l'emploient sur les eaux de champs pétrolifères en vue de concentrer les éléments suivants : Cu, Ni, Pb, Fe, Mn, Zn. Clarence et Callahan (3) ont étudié à l'aide d'isotopes radioactifs le comportement sur Chelex de certains éléments (Fe, Zn, Ag, Co). Biechler (2) l'utilise dans le protocole de dosage de Cu, Pb, Zn, Cd, Ni et Fe dans les eaux résiduaires. Enfin elle a trouvé une large application dans l'étude des éléments traces de l'eau de mer (8, 9, 6, 10).

Comme pour les résines de type sulfonique nous avons commencé nos essais par une étude qualitative.

A. — PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Les essais ont été réalisés sur des solutions synthétiques reconstituant grossièrement la composition des eaux minérales en sels de sodium et de calcium. Par attaque chlorhydrique des carbonates correspondants, on obtient une solution contenant par litre 70 milliéquivalents de Na⁺ et 8 milliéquivalents de Ca⁺⁺. Les éléments traces sont ajoutés à raison de 100 µg par litre.

Les analyses ayant été effectuées sur une solution chlorhydrique, les ions Ag et Pb n'ont pas été étudiés.

Deux séries d'essais ont été conduites parallèlement, l'une sur résine sous forme sodium, et l'autre sur résine sous forme calcium.

Pour chaque essai, nous avons passé deux litres de solution, à raison d'un débit de 60 ml/h, sur un volume de résine de 2 ml réparti sur une hauteur de 3 cm environ. Les échanges ont été réalisés à pH5, car à ce pH le calcium n'est que partiellement retenu par la résine, alors que la plupart des cations lourds forment des chélates stables. Après passage de la solution, la résine est rincée à l'eau désionisée amenée à pH5 et l'éluat est obtenue ensuite avec 20 ml d'acide nitrique 2 N. On évapore ensuite l'éluat de l'échantillon initial, l'eau de rinçage et la fraction nitrique. Enfin, les résidus d'évaporation respectifs sont mélangés à du graphite en vue de l'étude spectrographique, qui est réalisée dans les mêmes conditions que l'étude qualitative sur résine de type sulfonique.

B. — RÉSULTATS

Ces essais qualitatifs, dont les résultats sont rassemblés au tableau III, nous ont permis de constater que :

1°) La résine se comporte de façon identique sous forme sodium ou sous forme calcium.

2°) Le sodium est éliminé quantitativement.

3°) Tous les éléments lourds sont retenus et concentrés, sauf le chrome. Le cuivre retrouvé dans les fractions, issues soit du premier passage, soit du rinçage, provient vraisemblablement de la poudre de graphite et des électrodes.

TABEAU III

Eléments	Résine sous forme Na			Résine sous forme Ca		
	Solution après résine	Rinçage	Elution	Solution après résine	Rinçage	Elution
Cr	+	+	+++	+	+	+++
Cu	+	++	+++	+	+	+++
Fe	+	+	+++	+	+	+++
Mn	0	0	+++	0	0	+++
Na	+++	+	+	+++	+	+
Ni	0	0	+++	0	0	+++
Sn	0	0	+++	0	0	+++

III. — Essais quantitatifs de la résine complexante Dowex A¹

L'intérêt des premiers résultats qualitatifs nous a incité à entreprendre une étude quantitative.

Nous avons tenu compte de deux facteurs importants dans l'emploi d'une résine : la force ionique de la solution traitée et la forme chimique (anion ou cation) des éléments traces à fixer. Etant donné la forte minéralisation des eaux étudiées et l'impossibilité de connaître la forme chimique de certains éléments traces, nous avons préféré réaliser ces essais dans les conditions mêmes de l'utilisation prévue, c'est-à-dire sur des échantillons d'eau minérale. Pour juger du rendement de la méthode, il importe de connaître la concentration des éléments étudiés avant et après traitement. La sensibilité de la méthode spectrographique ne permettant pas le dosage préalable des éléments sur le résidu d'évaporation d'eaux fortement minéralisées, nous avons recouru au marquage de l'eau par des isotopes radioactifs. Il convient cependant de souligner que le marquage n'est pas applicable aux éléments tels le molybdène et le vanadium, dont la forme chimique dans les eaux minérales n'est pas connue. Dans le cas particulier de ces deux éléments, l'étude spectrographique a été effectuée sur une eau faiblement minéralisée, dont le résidu d'évaporation permettait un dosage direct.

La sélectivité de la résine Chelex convient à la séparation des éléments dominants vis-à-vis des éléments traces de la matrice initiale. De plus, cette sélectivité peut également être mise à profit pour la séparation des éléments traces entre eux. Comme les essais qualitatifs l'ont montré, le fer, retenu en grande partie sur la résine, est élué par l'acide nitrique en même temps que les autres éléments. Sa présence complique ainsi leur détermination spectrographique ultérieure, du fait des nombreuses interférences optiques dont il est responsable. Nous avons donc envisagé l'éluion préalable du fer avant celle de l'ensemble des autres éléments traces.

A. — PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Après destruction des bicarbonates par addition d'acide chlorhydrique normal, un litre de l'échantillon est tamponné à pH 5,2 à l'aide de 20 ml de solution d'acétate d'ammonium (2). Après passage de l'échantillon sur une colonne de résine de 10 mm de diamètre et de 30 mm de haut, avec un débit horaire de 60 ml, la résine est rincée à l'eau désionisée tamponnée à pH 5,2. L'éluion sélective du fer est réalisée à l'aide d'une solution d'acide sulfosalicylique à pH 9-9,5 (11). Les éléments traces sont ensuite élués par 30 ml d'acide nitrique 2 N.

B. — ESSAIS SPECTROGRAPHIQUES DU MOLYBDÈNE ET DU VANADIUM

Le dosage simultané des éléments avant et après traitement est réalisé selon la technique indiquée pour le dosage direct du manganèse, en utilisant des étalons à base de graphite-standard au palladium. Le molybdène et le vanadium sont dosés simultanément dans chaque échantillon. La matrice analytique utilisée pour leur dosage sur le résidu d'évaporation de l'eau minérale étudiée reflète la composition de ce dernier. Par contre la matrice employée sur l'éluat nitrique est constituée par du nitrate de calcium.

Dans les deux cas, l'examen spectrographique est effectué dans les conditions suivantes :

- arc continu de 12 ampères ;
- cratère de 3×4 mm ;
- contre-électrode de 3 mm ;
- pose de 2 mn.

Les résultats des dosages comparatifs sont rassemblés au tableau IV.

TABLEAU IV

	Molybdène en $\mu\text{g/l}$	Vanadium en $\mu\text{g/l}$
Dosage direct sur l'eau évaporée	1,80	32
Dosage sur l'éluat après passage sur résine	1,80	28

C. — ESSAIS RADIOISOTOPIQUES (Ag, Cr, Cu, Fe, Ni)

Contrairement à l'étude spectrographique, chacun des éléments a été étudié séparément. Avant son passage sur résine dans les conditions précédemment décrites, l'eau est marquée par addition de l'isotope radioactif de l'élément étudié.

Afin d'éviter les corrections de décroissance, l'activité des diverses fractions (filtrat, rinçage, éluats salicylique et nitrique) est mesurée en même temps sur un volume de 2 ml ; elle est ensuite rapportée à celle d'un même volume témoin de la solution initiale.

Les activités sont mesurées au cristal creux Na I (Tl) de 25 mm de diamètre, relié à une échelle de comptage rapide. Le comptage est réalisé avec un sélecteur monocanal centré sur le pic d'absorption total de l'élément étudié.

Pour le nickel, émetteur β , les mesures sont effectuées sur un volume de 0,5 ml à l'aide d'un détecteur à scintillation liquide à trois voies de comptage.

Les résultats de ces essais sont résumés au tableau V.

TABLEAU V

Fractions Isotopes	Premier éluat	Rinçage	Aide sulf- salicylique	Fraction nitrique 2 N	Reste sur résine
^{111}Ag	12 %	0,6 %	12 %	75 %	0 %
^{51}Cr	10,9 %	2 %	6,3 %	23,8 % (2 N) 23,9 % (4 N)	27,1 %
^{64}Cu	0 %	0 %	0 %	100 %	0 %
^{63}Ni	2,7 %	0 %	1,3 %	96 %	0 %
^{59}Fe	0 %	1,5 %	85 %	7,6 %	5,9 %

D. — INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Les résultats obtenus pour le molybdène et le vanadium sont dans l'ensemble satisfaisants.

En ce qui concerne les éléments étudiés par marquage, on note :

- une élimination partielle du fer dans les premiers filtrats ;
- une fixation excellente du cuivre et légèrement moins bonne pour le nickel, mais une récupération quantitative finale de ces deux éléments ;
- une mauvaise fixation de l'argent ;
- une mauvaise fixation du chrome et son élution imparfaite, malgré l'emploi d'une solution nitrique de normalité plus élevée.

Cependant, en raison des mauvais résultats obtenus pour de nombreux éléments, nous avons finalement rejeté l'emploi de la résine Chelex. Il convient de signaler également que, durant nos travaux, un changement considérable a été constaté dans la qualité de la résine délivrée par la firme Bio-Rad. Les derniers lots reçus, avec lesquels ont été conduits précisément nos essais quantitatifs, ne présentaient ni le même aspect, ni la même qualité que les lots antérieurs. Ces derniers étaient caractérisés, entre autres, par une granulométrie particulièrement hétérogène, qu'une simple sédimentation différentielle sur colonne mettait en évidence. Par ailleurs le contrôle de la capacité d'échange des lots incriminés, vis-à-vis du plomb et du nickel, nous ont donné des résultats très différents de ceux publiés par Rosset (10) dans sa thèse.

BIBLIOGRAPHIE

1. BAKER, J.T. — Chemical Compagny, Product. Data n° 026 228 et 066 324.
2. BIECHLER, D.G. — Anal. Chem. (1965), 37, 1054.
3. CLARENCE, M., CALLAHAN, J.N.P., LAI, M.G. — U.S. Clearing House, Fed. Sci. Tech. Infor. AD 647 661, Avail C.F.S.T.I. (1966).
4. COLLINS, A.G., PEARSON, G., ATTAWAY, D.H., EBREY, T.G. — U.S. Bureau of Mines (1962). Rapport n° 6 087.
5. IMOTO, H. — Japan Analyst. (1961), 10, 1354.
6. LAI, M.G., GOYA, H.A. — U.S. Clearing House, Fed. Sci. Techn. Infor. AD 648 485.
7. NAKAGAWA, H.M., WARD, F. — Pittsburgh Conference an Analytical and Applied Spectroscopy. Février (1960).
8. RILEY, J.P., TAYLOR, D. — Anal. Chim. Acta. (1968), 40, 479.
9. RILEY, J.P., TAYLOR, D. — Anal. Chim. Acta. (1968), 41, 175.
10. ROSSET, R. — Thèse doctorat d'Etat, Faculté des Sciences de Paris (1967).
11. SZIDON, FRITZ, J.S. — Rapport I.S. - 340, mai 1961, Ames Laboratory, Iowa State University, Amcs, Iowa, U.S.A.
12. TURSE, R., RIEMAN, W. — Anal. Chim. Acta. (1961), 24, 202.

CHAPITRE III

MISE AU POINT D'UNE MÉTHODE DE DOSAGE SPECTROGRAPHIQUE APRÈS EXTRACTION DES ÉLÉMENTS

I. — Méthode de Pohl

A. — AGENTS COMPLEXANTS.

1. — DIETHYLDITHIOCARBAMATE DE SODIUM.
2. — 8-HYDROXYQUINOLÉINE.
3. — DITHIZONE.

B. — PRÉTRAITEMENT DE L'ÉCHANTILLON.

1. — PROBLÈME DE L'INTERFÉRENCE DU FER.
2. — TRAITEMENT DU FLOCULAT.
 - a) PRINCIPE.
 - b) TECHNIQUE.

C. — EXTRACTION PROPREMENT DITE DES ÉLÉMENTS TRACES.

1. — RÉACTIFS.
2. — PROTOCOLE D'EXTRACTION.

II. — Adaptation de la technique spectrographique à l'extrait obtenu

A. — CHOIX DU MODE D'ANALYSE.

1. — PROCÉDÉS DE MINÉRALISATION.

- a) MINÉRALISATION PAR VOIE SÈCHE.
- b) MINÉRALISATION PAR VOIE HUMIDE.

2. — SPECTROGRAPHIE COMPARÉE EN MILIEU LIQUIDE OU SOLIDE.

B. — TRAVAIL SUR SOLIDE - TECHNIQUE PERSONNELLE.

1. — CHOIX DU TAMPON SPECTRAL.

2. — INFLUENCE DE LA FRACTION ORGANIQUE.

3. — INFLUENCE DES PROPORTIONS MATRICE ORGANIQUE / TAMPON SPECTRAL.

4. — ÉTUDE DES CONSTANTES SPECTROGRAPHIQUES.

- a) ÉTUDE DU TEMPS DE BRULAGE.
- b) ESSAIS DE CRATÈRE.

III. — Contrôle de la validité de la méthode

A. — CONTAMINATION PAR LES RÉACTIFS.

- a) RÉACTIFS ENTRANT DANS LA COMPOSITION
DE LA MATRICE ANALYTIQUE.
- b) RÉACTIFS DONT L'APPORT EST VARIABLE.

B. — CONTROLE DE LA VALIDITÉ DE LA MÉTHODE.

MISE AU POINT D'UNE MÉTHODE DE DOSAGE SPECTROGRAPHIQUE APRÈS EXTRACTION DES ÉLÉMENTS

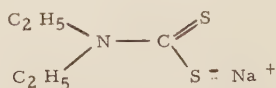
L'un des avantages majeurs de la méthode spectrographique est de permettre le dosage simultané de la majorité des éléments traces d'un mélange. Pour lui conserver tout son intérêt, le procédé de séparation préalable de ces éléments doit conduire également à l'isolement de la majorité d'entre eux. L'extraction en milieu liquide des éléments traces d'une eau minérale repose, nous l'avons vu, d'une part sur l'utilisation d'un solvant organique non miscible et d'autre part sur l'utilisation de divers réactifs organiques, susceptibles de donner avec ces éléments des complexes insolubles dans l'eau et solubles dans le solvant choisi. Un choix judicieux du solvant, des réactifs complexants et du pH de la solution aqueuse est susceptible d'élargir considérablement les possibilités et le rendement de l'extraction. Il convient de souligner également que l'emploi d'un seul réactif complexant est rarement suffisant pour extraire l'ensemble des éléments traces à doser. C'est pourquoi l'utilisation simultanée de plusieurs réactifs organiques complexants, telle qu'elle est réalisée dans la méthode de Pohl, permet d'accroître non seulement le nombre des éléments extraits mais aussi le coefficient d'extraction globale.

I. — Méthode de Pohl

A. — AGENTS COMPLEXANTS

1. — DIETHYLDITHIOCARBAMATE DE SODIUM OU CUPRAL.

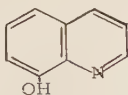
Le diethyldithiocarbamate répond à la formule suivante :



Lui-même insoluble dans le chloroforme il donne avec de nombreux éléments des chélates métalliques, solubles dans ce solvant.

2. — 8-HYDROXYQUINOLÉINE OU OXINE.

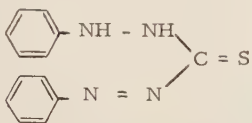
La 8-hydroxyquinoléine répond à la formule suivante :



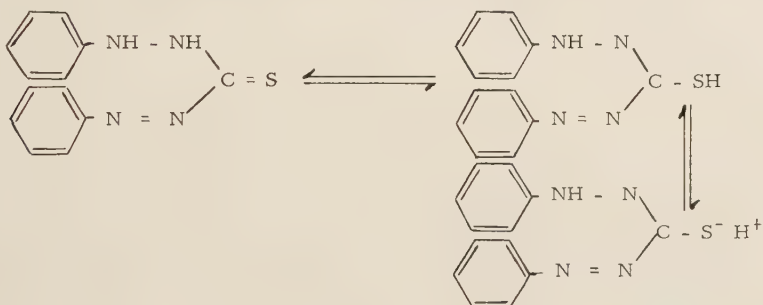
De caractère amphotère, soluble dans les solutions aqueuses diluées d'acides ou de bases, elle est également très soluble dans le chloroforme, de même que les chélates métalliques qu'elle donne avec de nombreux éléments.

3. — DIPHENYLTHIOCARBAZONE OU DITHIZONE.

La diphenylthiocarbazone répond à la formule suivante :



Dérivée de la thiourée, elle donne lieu à une tautomérisation du type céto-énolique avec la formation, suivant le pH du milieu, d'une fonction thiol ionisable, selon les équilibres :



Comme les deux réactifs précédents, elle donne des chélates insolubles dans l'eau et très solubles dans le chloroforme. L'utilisation simultanée de ces trois réactifs permet donc d'effectuer, suivant les conditions de pH de la solution aqueuse, l'extraction chloroformique quantitative des éléments suivants :

Ag, Al, As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, Hg, In, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, Sc, Sn, Ti, V, U, Y, Zn, Zr.

Parmi ces éléments et le fer mis à part, les plus fréquemment rencontrés à l'état de traces dans les eaux minérales sont :

Ag, Cr, Cu, Ga, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti, V.

Seuls le beryllium et le germanium ne peuvent être extraits par cette méthode.

B. — PRÉTRAITEMENT DE L'ÉCHANTILLON

1. — PROBLÈME DE L'INTERFÉRENCE DU FER.

La plupart des eaux minérales que nous avons analysées, renferment une teneur moyenne en fer de 4 à 5 mg/l. Dans ces conditions, le fer ne peut être classé de façon générale parmi les éléments traces, mais il est extrait quantitativement en même temps que ces derniers par la méthode de Pohl. Pour éviter, au cours du dosage spectrographique, les interférences dont il est responsable, il est nécessaire d'en éliminer la majeure partie avant d'effectuer l'extraction proprement dite. Ce prétraitement de l'échantillon est d'ailleurs favorisé par le fait que le fer, contenu à l'état ferreux dans les eaux minérales, subit très rapidement, après leur prélèvement, une oxydation suivie d'une floculation de l'hydroxyde ferrique. Cette floculation, on le sait, est d'ailleurs favorisée par le contact de l'air et la perte simultanée du gaz carbonique. La solution la plus simple, dont on s'est souvent contenté, est de laisser flocculer les eaux minérales et d'en éliminer le précipité d'hydroxyde ferrique. Ce précipité est cependant doué d'un pouvoir adsorbant élevé et engendre de la sorte un entraînement plus ou moins quantitatif de certains éléments traces. Nous avons contrôlé ce phénomène en effectuant une étude spectrographique de différents floculats d'eaux minérales, ce qui nous a amené à effectuer systématiquement un prétraitement du floculat d'hydroxyde ferrique afin de récupérer tous les éléments traces adsorbés.

2. — TRAITEMENT DU FLOCULAT.

a) PRINCIPE.

Après floculation totale d'un volume déterminé d'eau, le floculat est repris quantitativement par de l'acide chlorhydrique et le chlorure ferrique formé est extrait à l'éther. Le molybdène et l'étain étant également en partie extractibles par ce solvant, il est nécessaire de les récupérer.

L'éther est évaporé et le fer est réduit par l'acide ascorbique, en présence de thiocyanate en milieu chlorhydrique. Une dernière extraction à l'éther permet de récupérer la totalité du molybdène et de l'étain sous forme de thiocyanate, alors que le thiocyanate ferreux peu soluble reste en solution aqueuse et peut être éliminé dans sa majorité. Le dernier extrait éthéré est évaporé puis repris par de l'acide chlorhydrique et rajouté à l'échantillon d'eau primitif, débarrassé de son floculat.

b) TECHNIQUE.

La filtration sur verre fritté de l'eau floculée permet de séparer le floculat de l'échantillon d'eau A₁. Le floculat est dissous sur le filtre, par 25 ml d'H Cl 6,5 N. De cette solution chlorhydrique, colorée en jaune par le chlorure ferrique, le fer est séparé par deux à trois extractions successives, à l'aide de 20 ml d'éther, jusqu'à décoloration complète de la phase aqueuse.

Cette phase aqueuse chlorhydrique A₂, exempte de la presque totalité du fer, et contenant la plupart des éléments primitivement adsorbés, est ajoutée à l'échantillon A₁ ; sa forte concentration en acide chlorhydrique est mise à profit pour décomposer la totalité des bicarbonates présents dans l'échantillon étudié.

La totalité des phases étherées E_1 contient la majorité du fer, mais renferme encore une partie du molybdène et de l'étain. Un traitement complémentaire de cet extrait est donc nécessaire.

Après évaporation de l'éther, le résidu est repris par 3 ml d'acide chlorhydrique N et par 0,3 ml de $(NH_4) SCN$ 0,1 N. Le fer est réduit par addition de petites portions d'acide ascorbique, jusqu'à disparition de la coloration rouge produite par le thiocyanate ferrique.

Cette nouvelle solution chlorhydrique contient à la fois le thiocyanate ferreux et les thiocyanates de molybdène et d'étain ; elle est soumise à trois extractions successives avec 10 ml d'éther. La phase aqueuse A' qui contient le fer est rejetée et les fractions étherées E_2 réunies sont évaporées et reprises par 2 ml d'HCl N. Cette solution chlorhydrique A_3 est ajoutée alors au mélange des échantillons A_1 et A_2 . Ce mélange final est porté à une dernière ébullition pour éliminer la totalité du gaz carbonique et constitue l'échantillon proprement dit, qui sera soumis à l'extraction.

C. — EXTRACTION PROPREMENT DITE DES ÉLÉMENTS TRACES

1. — RÉACTIFS.

- Solution aqueuse de diéthylthiocarbamate de sodium à 5 % p/v ;
- solution chloroformique d'oxine à 0,1 % p/v ;
- solution chloroformique de dithizone à 0,01 % p/v ;
- solution aqueuse de tartrate d'ammonium à 10 % p/v ;
- acide chlorhydrique 6,5 N ;
- ammoniacque 6 N.

2. — PROTOCOLE D'EXTRACTION.

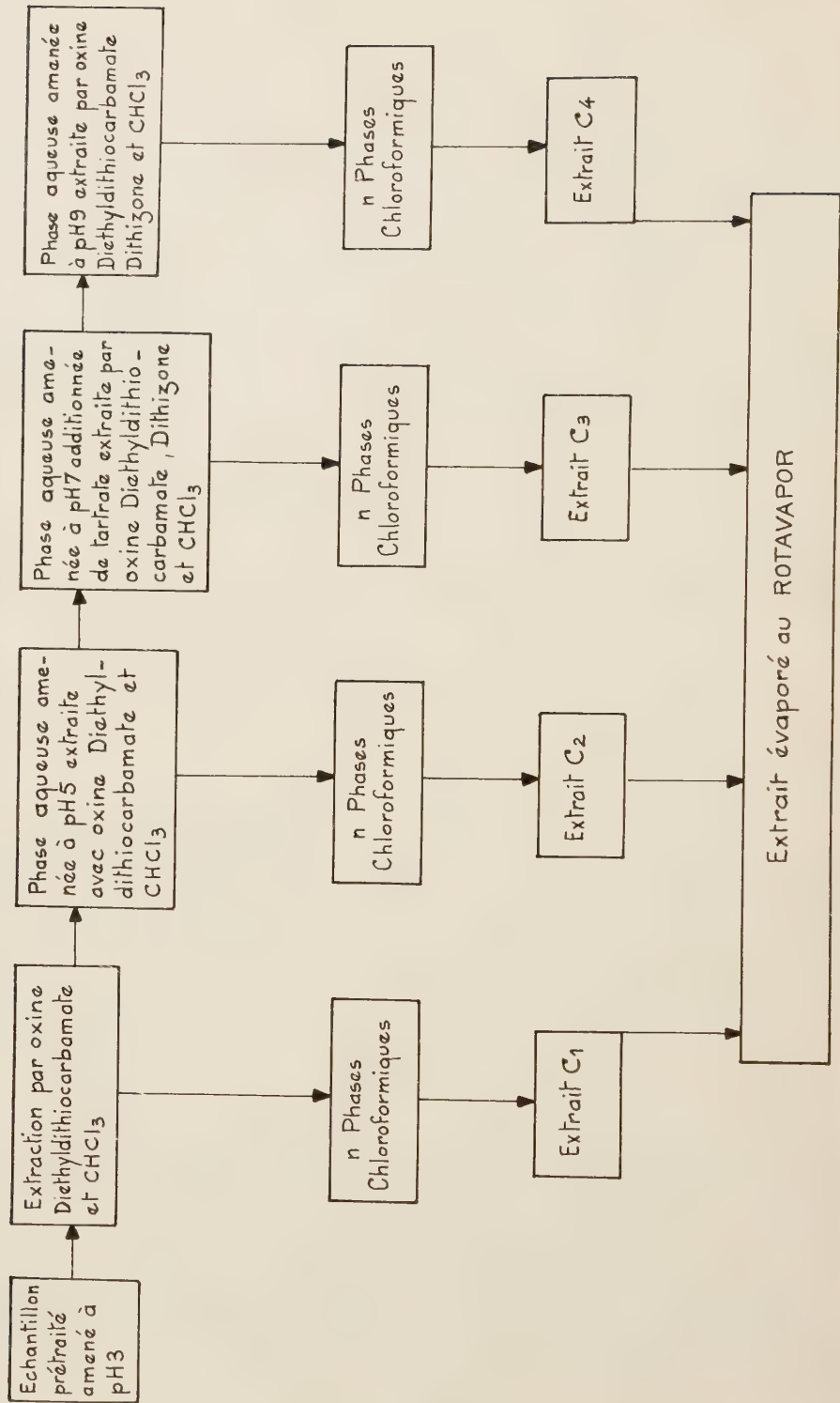
L'échantillon prétraité, amené à pH 3 par addition d'ammoniacque 6 N, est introduit dans une ampoule à décanter. On ajoute 2 ml de solution aqueuse de diéthylthiocarbamate et l'on agite pendant une minute avant d'introduire 15 ml de solution chloroformique d'oxine ; l'agitation est poursuivie pendant 2 minutes environ et l'on sépare cette première phase chloroformique fortement colorée par les chélates métalliques extraits.

L'extraction est renouvelée plusieurs fois selon le protocole précédent, en réajustant chaque fois le pH de la phase aqueuse, jusqu'à obtention d'un extrait chloroformique incolore ou légèrement teinté en jaune par l'oxine en excès. Les différentes phases chloroformiques sont alors réunies et constituent l'extrait C_1 à pH 3.

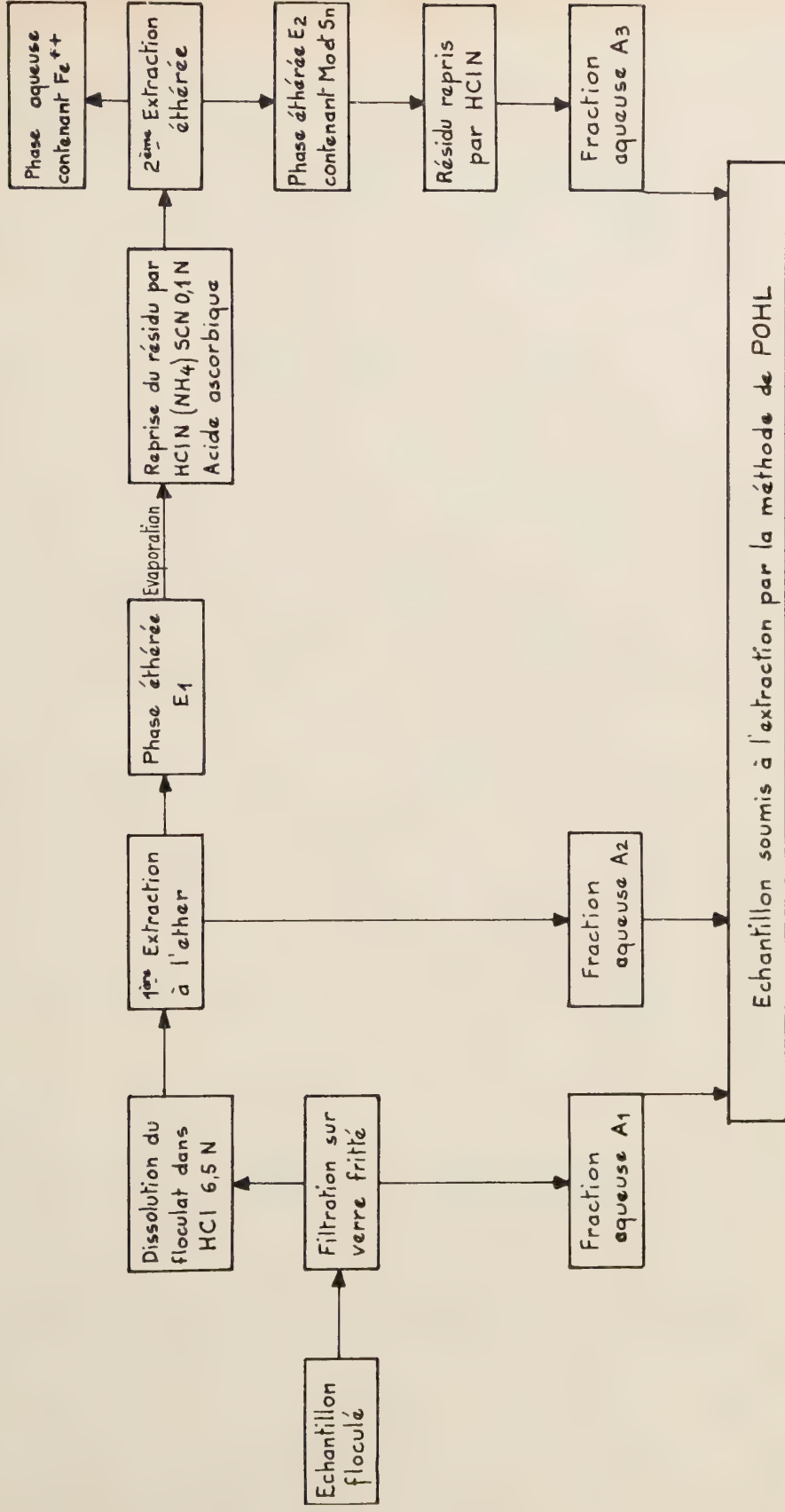
La phase aqueuse, issue de ces extractions successives à pH 3, est alors amenée à pH 5 par addition d'ammoniacque et soumise à une nouvelle série d'extraction selon le même protocole et avec les mêmes réactifs que précédemment. Les nouvelles phases chloroformiques sont rassemblées à leur tour et constituent le deuxième extrait C_2 à pH 5.

La phase aqueuse restante est additionnée de 10 ml de solution de tartrate d'ammonium, amenée à pH 7, puis additionnée encore de 2 ml de solution de diéthylthiocarbamate, de 15 ml de solution d'oxine et de 5 ml de solution

SCHEMA d'extraction par la méthode de POHL



SCHEMA DE PRETRAITEMENT



chloroformique de dithizone. Les extractions sont répétées jusqu'à obtention d'une coloration verte stable de la phase chloroformique. Le mélange de ces dernières extractions constitue l'extrait C₃. Les mêmes opérations d'extraction, à l'aide des trois réactifs complexants, sont renouvelées encore une fois selon le même protocole, mais à un pH compris entre 9 et 9,5. Les phases chloroformiques issues des extractions à pH 9 - 9,5 sont réunies en un extrait C₄.

Les extraits chloroformiques C₁, C₂, C₃, C₄ sont rassemblés, puis évaporés sous vide à basse température au Rotavapor Buchi.

II. — Adaptation de la technique spectrographique à l'extrait obtenu

A. — CHOIX DU MODE D'ANALYSE

Le dosage spectrographique des éléments traces précédemment extraits peut être réalisé de différentes manières ; néanmoins la plupart des méthodes, proposées jusqu'ici, consistaient à minéraliser ces complexes organiques, ainsi d'ailleurs que l'excès des réactifs extrait simultanément. Il faut noter que la minéralisation peut présenter quelque intérêt pour les éléments, dont la concentration se situe aux limites de sensibilité de détection. D'autre part, le dosage spectrographique proprement dit peut s'effectuer, nous l'avons vu au début de ce travail, soit sur liquide, soit sur solide. Si l'on a procédé à une minéralisation préalable, le résidu obtenu pourra donc être soumis à l'analyse spectrographique, soit directement à l'état solide, soit après remise en solution.

Une autre possibilité consiste à travailler directement et sans minéralisation préalable sur l'extrait « organique » contenant les chélates des éléments traces. C'est ainsi que Strasheim (5) a procédé à une analyse directe en milieu liquide de l'extrait chloroformique préalablement concentré et contenant les dithizonates de Cu, Pb, Zn. Par contre, Nebesar (2) a étudié la possibilité d'une analyse spectrographique sur solide appliquée au résidu d'évaporation de l'extrait chloroformique. C'est ce dernier procédé que nous avons choisi, après avoir complété sa mise au point et l'avoir adapté aux extraits des eaux minérales.

Avant de décrire notre technique personnelle en milieu solide, nous rappellerons rapidement les principaux modes de minéralisation et nous exposerons ensuite les résultats de quelques essais permettant de comparer les sensibilités de détection en milieu solide et en milieu liquide.

1. — PROCÉDÉS DE MINÉRALISATION.

a) MINÉRALISATION PAR VOIE SÈCHE.

Elle consiste en une simple calcination au four à mouffle entre 450° C et 500° C. Cette technique peut entraîner des pertes relativement importantes de certains éléments traces, à l'état de métaux carbonyles par exemple.

b) MINÉRALISATION PAR VOIE HUMIDE.

En fait, il s'agit pratiquement toujours d'une attaque par des acides concentrés (H₂ SO₄, H NO₃, H Cl O₄). Les pertes sont moins importantes qu'avec le procédé précédent et consistent essentiellement dans l'insolubilisation de

certaines éléments ou dans l'entraînement de certains chlorures volatils. L'un des inconvénients majeurs de cette technique est l'emploi de quantité relativement importante d'acides concentrés qui, même à l'état le plus pur, contiennent souvent des quantités appréciables d'éléments traces et entraînent de ce fait une contamination de l'extrait minéralisé. C'est pour cette raison que nous avons renoncé à la minéralisation et choisi de travailler directement sur l'extrait organique.

2. — SPECTROGRAPHIE COMPARÉE EN MILIEUX LIQUIDE ET SOLIDE.

Comme nous l'avons souligné précédemment, deux possibilités s'offraient à nous : spectrographie sur extrait organique après évaporation du chloroforme ou spectrographie directe sur le phase chloroformique plus ou moins concentrée. C'est le premier procédé que nous avons adopté, mais avant de fixer définitivement notre choix, nous avons voulu comparer, pour un certain nombre d'éléments, les sensibilités de détection d'une part en fonction de l'état physique de l'extrait (liquide ou solide), et d'autre part en fonction du mode d'excitation (arc continu, arc interruptif, étincelle basse tension, étincelle haute fréquence). Les résultats obtenus sont résumés sur le tableau suivant (n° I) et l'on trouvera les concentrations exprimées indifféremment en μg d'élément trace, soit par gramme d'extrait solide, soit par millilitre d'extrait liquide.

Les méthodes d'excitation sont classées par ordre de sensibilité décroissante.

TABLEAU I

Eléments	Mn		Ge		Pb		Ag	
Excitation / Etat	Solide	Liquide	Solide	Liquide	Solide	Liquide	Solide	Liquide
Arc continu	4	0,04	20	1	20	1	1	0,01
Etincelle basse tension	20	0,20	80	5	120	5	2	0,03
Arc interruptif 50 pps	50	0,60	200	15	200	9	3	0,06
Etincelle haute fréquence	200	20	200	200	200	200	200	0,40

Avant d'interpréter les résultats contenus dans le tableau I, il nous semble nécessaire de rappeler brièvement les phénomènes qui se produisent au niveau de l'électrode au moment de l'émission.

Lorsqu'on soumet un échantillon à l'analyse spectrale le phénomène d'émission est précédé par deux autres phénomènes étroitement liés :

- la vaporisation de l'échantillon due à l'effet thermique ;
- l'excitation de l'échantillon amené à l'état de vapeur.

On conçoit donc que le phénomène initial de vaporisation est d'une importance fondamentale et c'est du reste à l'effet thermique que l'arc continu doit sa grande sensibilité.

Lors de l'analyse en milieu liquide, l'échantillon est amené à un état très divisé dans l'entrode ; il est de ce fait vaporisé totalement mais en faible quantité et de la sorte la presque totalité des éléments est immédiatement excitée. Au contraire, dans l'analyse des échantillons solides, les vapeurs sont très denses dans l'entrode et une grande partie de celles-ci est perdue, avant même d'être excitée. On voit ainsi que le rendement absolu d'émission est nettement plus élevé lorsqu'on travaille en milieu liquide ; il s'ensuit évidemment que la sensibilité relative, qui exprime le rendement d'émission en fonction de la prise d'essai, est également plus grande en milieu liquide qu'en milieu solide. C'est effectivement ce qui ressort de l'analyse du tableau I.

Il convient de souligner que le type d'excitation le plus sensible est l'arc continu ; mais son utilisation dans l'analyse sur liquide se heurte à des difficultés importantes sur le plan technique, lorsqu'on utilise l'électrode tournante. Ce que nous avons pu réaliser, au cours de cette étude comparative, sur un nombre relativement limité d'échantillons, ne nous a pas paru transposable couramment à des analyses de contrôle nombreuses et systématiques.

Aussi malgré la grande sensibilité absolue et relative de l'analyse sur liquide, nous avons préféré opérer sur solide, de manière à pouvoir d'une part utiliser le mode d'excitation le plus sensible, et d'autre part pour travailler dans de meilleures conditions de sensibilité absolue.

En effet l'analyse sur liquide demande une quantité minimale de 5 ml d'échantillon dont une fraction seulement est finalement utilisée au cours de l'excitation. Si par contre on effectue l'examen après évaporation du solvant, il est possible de réaliser l'excitation sur la totalité ou presque des éléments extraits. Ce fait est illustré par l'exemple suivant.

Partant d'un litre d'eau, contenant 6 μg de plomb par litre, on obtient un extrait final d'un volume de 5 ml donnant après évaporation du solvant un résidu de 200 mg. La concentration de l'extrait est de 1,2 $\mu\text{g}/\text{ml}$, celle du résidu de 30 $\mu\text{g/g}$. Si l'on tient compte que l'analyse sur liquide se fait en étincelle pilotée basse tension et l'analyse sur solide en arc, l'examen du tableau montre que le dosage du plomb est possible sur le résidu sec de l'extrait alors que la détection même est impossible sur l'extrait liquide.

B. — *TECHNIQUE PERSONNELLE - TRAVAIL SUR SOLIDE*

Malgré l'emploi actuellement très répandu de l'extraction en analyse spectrographique, la méthode de brûlage direct de l'extrait organique après évaporation du solvant ne semble pas avoir particulièrement retenu l'attention des spécialistes.

Nos essais préliminaires nous ont montré ses possibilités et son intérêt pour l'analyse spectrographique des eaux minérales. Nous avons repris la technique de Nebesar précédemment citée et avons cherché à améliorer ses conditions d'utilisation, de façon à diminuer en particulier le fond continu et à fixer les conditions d'obtention de la sensibilité maximale.

Nous envisagerons successivement :

1. Le choix du tampon le plus adapté.
2. L'influence de la fraction organique de la matrice.
3. L'influence des proportions matrice organique/tampon spectral.
4. L'étude des constantes spectrographiques.

1. — CHOIX DU TAMPON.

Le tampon spectral est une substance spectrographiquement pure que l'on ajoute à l'échantillon pour stabiliser la vitesse de volatilisation des éléments étudiés, réduire l'influence des autres corps chimiques qui les accompagnent, atténuer le fond spectral et augmenter l'intensité des raies. En fait, la substance choisie comme tampon spectral est l'un des constituants essentiels de la matrice analytique, telle qu'elle a été définie précédemment.

On utilise en général des carbonates ou des oxydes de métaux, dont le spectre, peu riche en raies, n'engendre pas d'interférences optiques. Nous avons analysé le comportement, dans deux milieux tampons différents, d'une part des éléments traces susceptibles d'être rencontrés dans les eaux minérales, et d'autre part des éléments de référence utilisés comme standards.

En plus de l'alumine, déjà utilisée couramment comme tampon spectral, nous avons voulu tester également un mélange de carbonate de sodium et de calcium, se rapprochant des proportions respectives de ces deux sels dans les eaux minérales et formé pour 90 % de carbonate disodique.

Nos essais ont porté sur l'analyse de poudres contenant 50 % de tampon spectral et 50 % de poudre de graphite, et auxquels ont été incorporés les éléments traces étudiés, à l'état de sels spectrographiquement purs.

Selon leur volatilité, les éléments traces et les éléments standards, rassemblés dans le tableau suivant, ont été classés en deux groupes.

Eléments	A doser	Standards
Volatils	Ag, Pb, Sn, Cu	Bi, Cd
Non volatils	Mo, Ni, V, Ti	Pd

Tous les éléments à doser ont été incorporés à la poudre à une concentration identique de 20 $\mu\text{g/g}$ pour les éléments volatils et 40 $\mu\text{g/g}$ pour les non volatils. Les éléments standards ont été incorporés aux concentrations respectives de 1 600 $\mu\text{g/g}$ pour le bismuth, 800 $\mu\text{g/g}$ pour le cadmium et 100 $\mu\text{g/g}$ pour le palladium.

Pour les éléments volatils, une série de huit spectres a été enregistrée sur une même plaque dans les conditions suivantes :

- cratère de 5×4 mm ;
- pose : 30 secondes ;
- intensité d'arc : 13 ampères.

Les éléments non volatils ont fait l'objet d'une série de huit spectres également enregistrée sur une même plaque et dans les conditions suivantes :

- électrodes : 3×4 mm ;
- préflambage : 25 secondes ;
- pose : 60 secondes ;
- intensité d'arc : 11 ampères.

Les résultats, rapportés au tableau II, sont exprimés en densité optique ; ils correspondent à la moyenne des huit mesures.

Ces résultats permettent de comparer pour chaque élément l'influence du tampon spectral sur la sensibilité de détection.

TABLEAU II

Volatils			Non volatils		
Eléments	Carbonate	Alumine	Eléments	Carbonate	Alumine
Ag	1,21	1,33	Mo	0,36	0,47
Bi	0,80	1,36	Ni	0,13	0,35
Cd	0,69	0,96	Pd	0,84	1,21
Cu	0,79	1,24	Ti	0,21	0,21
Pb	0,13	0,50	V	0,38	0,30
Sn	Voisin de 0	0,14			

Pour l'ensemble des éléments, la sensibilité de détection s'est avérée supérieure en présence d'alumine, à deux exceptions près :

- aucune différence n'a été constatée pour le titane ;
- le vanadium a présenté une meilleure sensibilité en présence de carbonate.

Notre choix définitif s'est donc porté sur l'alumine.

2. — INFLUENCE DE LA FRACTION ORGANIQUE.

Il convient de souligner que l'extrait organique final contient en plus de complexes organométalliques extraits, une forte proportion de réactifs en excès. En ce qui concerne le diethyldithiocarbamate de sodium, insoluble dans le chloroforme, il ne se trouve dans l'extrait final que sous la forme de complexe, donc en faible proportion. Il en est de même pour la dithizone qui bien que soluble dans le chloroforme n'est utilisée qu'en petite quantité. Par contre l'oxine, en raison de sa grande solubilité dans le solvant et les multiples extractions auxquelles elle participe, constitue la majorité de la substance organique de l'extrait.

Pour notre étude comparative, nous avons pensé tout d'abord à n'utiliser que l'oxine comme constituant organique de la matrice. Néanmoins la présence

de soufre dans la molécule des deux autres réactifs utilisés, en raison de l'influence de cet élément sur la volatilisation au cours du brûlage, nous a incité à effectuer quelques essais préliminaires. Nous n'entrerons pas dans le détail de ces essais, qui n'ont porté que sur la détermination de quelques éléments, car ils n'ont montré aucune différence sensible entre les divers réactifs organiques.

L'étude comparative complète portant sur un grand nombre d'éléments a donc été effectuée uniquement avec l'oxine et, en conservant les conditions spectrographiques de l'étude du tampon seul, nous avons comparé les résultats obtenus avec les deux mélanges suivants :

- mélange témoin, correspondant sensiblement au mélange étudié précédemment et contenant :
100 mg de graphite + 120 mg d'alumine ;
- mélange organique contenant :
100 mg de graphite + 100 mg d'alumine + 20 mg d'oxine.

Tous les éléments étudiés ont été incorporés à la poudre de graphite selon la technique déjà décrite.

Les résultats, toujours exprimés en densité optique, ont été rassemblés au tableau III. Ils montrent une légère diminution de la sensibilité en présence de substances organiques, particulièrement sensible pour les éléments volatils.

TABLEAU III

Volatils			Non volatils		
Eléments	Alumine	Alumine + oxine	Eléments	Alumine	Alumine + oxine
Ag	1,35	1,15	Mo	0,31	0,28
Bi	1,55	1,43	Ni	Non lisible (CN)	Non lisible (CN)
Cd	1,15	0,88	Pd	0,89	0,85
Cu	1,47	1,23	Ti	0,14	0,10
Pb	0,50	0,37	V	0,18	0,15
Sn	0,42	0,30			

Cette deuxième série d'essais nous a conduit à choisir une matrice dont les proportions définitives ont été fixées par une étude complémentaire.

3. — INFLUENCE DES PROPORTIONS MATRICE ORGANIQUE / TAMPON SPECTRAL.

Les éléments traces étant apportés en fait par la fraction organique de la matrice, nous avons essayé d'en augmenter le pourcentage, sans trop réduire la sensibilité, ni favoriser l'émission de fond continu. Considérant que la des-

truction de la fraction organique au cours du brûlage apporte une forte proportion de carbone, nous avons réduit la quantité de graphite au profit de celle de l'extrait organique. Pour cela nous avons fixé le maximum de résidu organique à 50 % du mélange définitif et fait varier le rapport des quantités de graphite et d'alumine. La présence de graphite reste toutefois nécessaire pour obtenir un brûlage sans projection et maintenir ainsi une bonne reproductibilité.

Deux séries de mélange ont fait l'objet de nos essais :

- première série : graphite 25 %, alumine 25 %, oxine 50 %.
- deuxième série : graphite 20 %, alumine 30 %, oxine 50 %.

Signalons enfin que les constantes spectrographiques du groupe des éléments non volatils ont été modifiées pour éviter la présence de bandes de cyanogène et de fond continu, qui gênent la lecture de la raie du nickel. Le temps total de brûlage a été réduit à 60 secondes par suppression du temps de préchauffage.

Les résultats exprimés en densité optique et résumés au tableau IV font ressortir une meilleure sensibilité pour l'ensemble des éléments dans le mélange de la deuxième série contenant 20 % de graphite, 30 % d'alumine et 50 % d'oxine.

TABLEAU IV

Volatils			Non volatils		
Eléments	1 ^{re} série	2 ^e série	Eléments	1 ^{re} série	2 ^e série
Ag	0,87	0,99	Mo	0,50	0,51
Bi	0,68	0,93	Ni	0,35	0,47
Cd	0,25	0,53	Pd	0,83	1,34
Cu	1,09	1,10	Ti	0,24	0,28
Pb	0,14	0,30	V	0,68	0,68
Sn	0,10	0,27			

4. — ÉTUDE DES CONSTANTES SPECTROGRAPHIQUES.

Au cours des essais précédemment exposés, nous avons été amenés à revoir les constantes spectrographiques en vue de réduire le fond continu et l'émission des bandes de cyanogène. Avant de fixer définitivement le protocole de l'analyse spectrographique, nous avons donc entrepris l'étude de ces constantes. Seuls les éléments non volatils ont fait l'objet de cette étude, puisque les spectres enregistrés pour les éléments volatils étaient dépourvus de fond continu.

Les essais ont porté d'une part sur le temps de brûlage et d'autre part sur la géométrie du cratère.

a) ETUDE DU TEMPS DE BRULAGE.

Pour déterminer les temps de préchauffage et de pose, donnant la meilleure réponse avec le minimum de fond continu, nous avons étudié la cinétique de volatilisation des éléments.

L'évolution de la composition de la vapeur au cours du brûlage a été observée pendant la durée complète de volatilisation du contenu d'un cratère 3×4 mm en enregistrant des spectres successifs toutes les cinq secondes.

Nous avons noté :

- que le nickel et le titane sont volatilisés durant les 20 premières secondes ;
- que l'émission du molybdène, du palladium et du vanadium se fait durant les 30 premières secondes.

Nous avons donc retenu un temps de pose de 30 secondes, durée qui correspond également au temps de pose utilisé pour les éléments volatils.

b) ESSAIS DE CRATÈRE.

L'épreuve précédente nous ayant montré que les temps de volatilisation des deux catégories d'éléments volatils et non volatils, étaient identiques, il devenait possible d'envisager le dosage de tous les éléments en une seule prise de spectre. Mais il restait à étudier l'influence éventuelle de la taille du cratère.

Des essais, exposés au chapitre de l'analyse qualitative, nous ayant démontré la nette supériorité du cratère large et peu profond pour les éléments volatils, nous avons envisagé son utilisation pour le dosage simultané des éléments des deux catégories.

Les résultats exprimés en densité optique et portés au tableau V ont été obtenus d'une part avec des cratères de 5×4 et une pose de 30 secondes et d'autre part avec des cratères de 3×4 et une pose de 60 secondes.

TABLEAU V

Eléments	Cratère 5×4 Pose : 30 secondes		Cratère 3×4 Pose : 60 secondes	
	Raie + fond	Fond	Raie + fond	Fond
Mo	0,50	0,05	0,53	0,12
Ni	0,45	0,02	0,47	0,19
Pd	1,41	0,05	1,34	0,16
Ti	0,31	0,02	0,28	0,10
V	0,79	0,04	0,68	0,12

Les résultats prouvent de façon évidente que l'emploi du cratère de grand diamètre permet un gain de sensibilité tel qu'il est possible de réduire le temps de pose de moitié, ce qui entraîne une diminution du fond continu dans de fortes proportions.

III. — Contrôle de la validité de la méthode

Dans les précédents chapitres, nous avons traité des différents problèmes de contamination aux stades du prélèvement, de la conservation et de l'évaporation des échantillons. Si les méthodes de concentration et d'isolement améliorent la sensibilité, elles augmentent parallèlement les risques de contamination. Les réactifs et les récipients utilisés, de même que les nombreuses manipulations sont responsables de contaminations diverses. Il convient donc de s'assurer de leur importance avant d'attribuer au seul gain de sensibilité l'apparition de certains éléments non détectés par l'analyse directe de l'échantillon.

A. — CONTAMINATION PAR LES RÉACTIFS

La contamination par les réactifs et les appareils de laboratoire, au cours de l'analyse des traces, a fait l'objet de quelques mises au point générales (1, 3). Récemment, Robertson (4) a publié une étude plus complète des risques de contamination par les réactifs (solvants, agents chélatants), au cours du dosage des éléments traces de l'eau de mer. Il a démontré que l'erreur peut atteindre parfois 720 % suivant l'élément dosé et le réactif utilisé. Il faut d'ailleurs distinguer deux sortes de réactifs :

- les réactifs employés en quantité identique pour chaque dosage et qui engendrent par conséquent une erreur systématique ;
- les réactifs utilisés en quantités variables selon l'échantillon traité et qui sont responsables d'erreurs fluctuantes.

1. — RÉACTIFS UTILISÉS EN QUANTITÉ CONSTANTE.

Ils peuvent être répartis en deux groupes principaux :

a) RÉACTIFS ENTRANT DANS LA COMPOSITION DE LA MATRICE ANALYTIQUE.

Dans les proportions où il est utilisé, le mélange de graphite, d'alumine et d'oxine, qui constitue la matrice, ne renferme qu'une impureté dosable : le cuivre à la concentration de 1,30 $\mu\text{g/g}$.

b) RÉACTIFS D'EXTRACTION.

Les réactifs intervenants en quantité constante dans l'extraction sont l'acide chlorhydrique 6,5 N, l'ammoniaque 6 N et le tartrate d'ammonium. De même que dans la matrice analytique, la seule impureté dosable est le cuivre ; ces divers réactifs déterminent un apport de 2 μg par gramme d'extrait.

2. — RÉACTIFS DONT L'APPORT EST VARIABLE.

Les réactifs dont la quantité varie d'une extraction à l'autre sont le diethyldithiocarbamate de sodium, l'oxine et la dithizone. Du fait de la présence de l'oxine en proportions constantes dans la matrice analytique, l'apport de cuivre par ce réactif est corrigé par le taux déterminé dans cette matrice.

Le contrôle du diethyldithiocarbamate de sodium ne nous a révélé la présence d'aucun des éléments à doser ; en revanche nous avons trouvé dans la dithizone 50 μg de cuivre par gramme.

Bien qu'étant couramment utilisé pour l'isolement des traces par extraction, le chloroforme « pour analyses » renferme des éléments variés. La formation, par dégradation du solvant, d'acide chlorhydrique favorisant l'attaque des métaux, explique la présence de ces éléments. Le chloroforme, habituellement stocké en récipient étamé, renferme des doses d'étain variables selon le temps de stockage et pouvant atteindre 100 $\mu\text{g/l}$. La redistillation du solvant ne permettant pas de le purifier complètement, il est nécessaire de contrôler chaque lot utilisé comme le montrent les deux exemples cités dans le tableau suivant.

Eléments en $\mu\text{g/l}$ de solvant	Lot n° 1	Lot n° 2
Argent	0	0
Cuivre	1,40	3,70
Etain	1,00	14,80
Plomb	0	4,80

B. — CONTROLE DE LA VALIDITÉ DE LA MÉTHODE

Ce contrôle a pour but non seulement de déterminer le rendement d'extraction global, mais aussi d'évaluer en même temps les risques de contamination par l'ensemble des récipients utilisés au cours des différentes opérations.

Des solutions titrées de chacun des éléments traces à doser ont été soumises à une extraction puis à un dosage de contrôle, selon le protocole précédemment décrit. Les résultats obtenus montrent avec la théorie des écarts de :

- + 2,8 % pour le molybdène ;
- + 5 % pour le nickel ;
- + 8,2 % pour l'argent ;
- 2 % pour le cuivre ;
- 4 % pour l'étain ;
- 5 % pour le vanadium ;
- 8,6 % pour le plomb ;
- 37,5 % pour le titane.

L'erreur importante enregistrée pour le titane s'explique en grande partie par la médiocre sensibilité de la méthode spectrographique vis-à-vis de cet élément. Aussi avons-nous abandonné sa détermination systématique dans les eaux minérales étudiées.

BIBLIOGRAPHIE

1. MIZUIKE, A. — Traces Analysis. Physicals Methods. Morrison, éd. Interscience (1965).
2. NEBESAR, B. — Anal. Chim. Acta. (1967), 39, 301.
3. PINTA, M. — Recherche et dosage des traces. Durod (1962).
4. ROBERTSON, D.E. — Anal. Chem. (1968), 40, 1067.
5. STRASHEIM, A., EVE, D.J. — Spectrochim. Abst. 8, n° 3081.

CHAPITRE IV

DOSAGE SPECTROGRAPHIQUE DES ÉLÉMENTS TRACES DES EAUX MINÉRALES APRÈS EXTRACTION

I. — Choix des paires de raies homologues

A. — *STANDARD CADMIUM.*

1. — COUPLE ARGENT-CADMIUM.
2. — COUPLE ÉTAİN-CADMIUM.
3. — COUPLE CUIVRE-CADMIUM.

B. — *STANDARD BISMUTH.*

C. — *STANDARD PALLADIUM.*

1. — COUPLE NICKEL-PALLADIUM.
2. — COUPLE MOLYBDÈNE-PALLADIUM.
3. — COUPLE VANADIUM-PALLADIUM.

II. — Préparation des mélanges à spectrographier

A. — *PRÉPARATION DE LA POUDRE.*

B. — *PRÉPARATION DES GAMMES ÉTALONS.*

C. — *PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS.*

III. — Paramètres instrumentaux

IV. — Résultats

DOSAGE SPECTROGRAPHIQUE DES ÉLÉMENTS TRACES DES EAUX MINÉRALES APRÈS EXTRACTION

Nous envisagerons successivement le choix des raies homologues, la préparation des mélanges à spectrographier, la fixation des paramètres instrumentaux et enfin les résultats obtenus sur les diverses eaux minérales.

I. — Choix des paires de raies homologues

Les raies analytiques et les raies standards ont été choisies de façon à obtenir une sensibilité de détection optimale et à éviter les interférences possibles.

A. — STANDARD CADMIUM

La raie 3 261,60 du cadmium sert de référence pour l'argent, l'étain et le cuivre.

1. — COUPLE ARGENT-CADMIUM.

L'argent émet deux raies de longueur d'onde 3 382,89 et 3 380,68. Nous avons choisi la raie 3 380,68 qui est la plus sensible et nous avons vérifié l'absence d'interférence avec la raie 3 380,68 signalée par Ahrens (1).

Le couple est donc : Ag 3 380,68 / Cd 3 261,60.

2. — COUPLE ÉTAİN-CADMIUM.

L'étain émet plusieurs raies de sensibilités voisines ; nous avons choisi la raie 3 262,33, la plus proche de la raie standard et le couple de raie est donc : Sn 3 262,33 / Cd 3 261,60.

3. — COUPLE CUIVRE-CADMIUM.

Les raies 3 273,96 et 3 247,54 sont utilisables ; malgré la plus grande sensibilité de la raie 3 247,54 nous lui avons préféré la raie 3 273,96 en raison

de l'interférence possible de la raie 3 247,54 du manganèse. Ce qui nous donne le couple de raies suivant : Cu 3 273,96 / Cd 3 261,60.

B. — STANDARD BISMUTH

On l'utilise pour le dosage du plomb.

La raie 4 057,82, la plus sensible du spectre du plomb, étant rendue inutilisable par la présence des bandes de cyanogène, il reste donc la raie 2 833,07 dépourvue d'interférence. Le couple de raies utilisées est alors : Pb 2 833,07 / Bi 3 067,72.

C. — STANDARD PALLADIUM

Le palladium est utilisé pour le dosage du nickel, du molybdène et du vanadium, la raie 3 242,71 sert de référence pour ces trois éléments.

1. — COUPLE NICKEL-PALLADIUM.

Le nickel émet trois raies de sensibilités voisines : 3 524,54 - 3 492,96 et 3 414,77. Les deux premières étant situées dans la zone d'émission du cyanogène, nous travaillons sur la raie 3 414,77. Le couple de raies est donc : Ni 3 414,77 / Pd 3 242,71.

2. — COUPLE MOLYBDÈNE-PALLADIUM.

Les raies 3 902,96 - 3 798,65 - 3 170,85 du molybdène sont de sensibilités voisines ; nous avons retenu la raie 3 170,85, qui est exempte d'interférence et proche de la raie du standard, ce qui donne le couple : Mo 3 170,85 / Pd 3 242,71.

3. — COUPLE VANADIUM-PALLADIUM.

Dans la zone de longueur d'onde de 2 500 à 4 500 Å, le vanadium donne un spectre dont les raies les plus importantes se situent entre 3 100 et 3 200 pour la plupart et une raie à 4 379,20. La raie 3 093,10 ne peut être utilisée en raison de la proximité d'une raie importante de l'aluminium. Les autres raies émises dans la zone de 3 100 à 3 200 sont d'autre part sujettes à des interférences avec les raies du calcium, lorsque celui-ci est présent en quantité supérieure à 2 % (2). Le calcium étant pratiquement absent de la plupart des extraits, nous avons préféré choisir la raie 3 185,40 en raison de sa sensibilité plus grande que celle de la raie 4 379,24 et de sa proximité de la raie du standard.

Le couple choisi sera donc : V 3 185,40 / Pd 3 242,71.

II. — Préparation des mélanges à spectrographier

Dans un premier temps on prépare un mélange à base de graphite et d'alumine, auquel on incorpore les éléments « standards ». Cette poudre « tampon-standard » est utilisée ensuite pour la confection des étalons ainsi que des mélanges à spectrographier.

TABLEAU I

	Poids de tampon-standard en g	Poids d'oxine en g	Volume de chloroforme en ml	Volume de solution de fer à 1000 µg/ml	Concentration de la solution étalon	Volume de chaque solution étalon	Concentration de l'étalon en µg/g
Témoin	2	2	10	2	0	14 ml d'eau désionisée	0
Etalon 1	2	2	10	2	Ag, Cu Sn, Pb, Mo, V, Ni 1 µg/ml 10 µg/ml	2 ml 2 ml	1 10
Etalon 2	2	2	10	2	Ag, Cu Sn, Pb, Mo, V, Ni 2 µg/ml 20 µg/ml	2 ml 2 ml	2 20
Etalon 3	2	2	10	2	Ag, Cu Sn, Pb, Mo, V, Ni 4 µg/ml 40 µg/ml	2 ml 2 ml	4 40
Etalon 4	2	2	10	2	Ag, Cu Sn, Pb, Mo, V, Ni 5 µg/ml 50 µg/ml	2 ml 2 ml	5 50
Etalon 5	2	2	10	2	Ag, Cu Sn, Pb, Mo, V, Ni 8 µg/ml 80 µg/ml	2 ml 2 ml	8 80
Etalon 6	2	2	10	2	Ag, Cu Sn, Pb, Mo, V, Ni 10 µg/ml 100 µg/ml	2 ml 2 ml	10 100

A. — PRÉPARATION DE LA POUDRE TAMPON-STANDARD

A un mélange tampon préparé au mortier et contenant 60 % d'alumine spectrographiquement pure et 40 % de poudre de graphite, on incorpore, selon la technique déjà décrite, 800 $\mu\text{g/g}$ de Cadmium, 1 500 $\mu\text{g/g}$ de bismuth et 80 $\mu\text{g/g}$ de palladium.

B. — PRÉPARATION DES GAMMES ÉTALONS

On prépare une série d'étalons renfermant des quantités croissantes d'éléments à doser et une quantité constante de fer, égale à 1 000 $\mu\text{g/g}$.

Nous avons en effet remarqué que le fer n'était pas éliminé totalement au cours de la floculation des eaux et qu'il se retrouvait partiellement dans l'extrait obtenu. Nous avons calculé que la concentration en fer dans cet extrait se situait entre 500 et 1 000 $\mu\text{g/g}$. De plus un contrôle effectué sur une série de spectres nous a montré qu'à la concentration de 1 000 $\mu\text{g/g}$ dans les étalons, on obtenait des raies du fer identiques à celles enregistrées sur les extraits d'eaux minérales.

A 2 g de mélange tampon-standard et 2 g d'oxine répartis au fond d'un mortier, on ajoute 10 ml de chloroforme pour dissoudre l'oxine, 2 ml de solution aqueuse de fer à 1 000 $\mu\text{g/ml}$ et 2 ml de chacune des solutions contenant les éléments à doser. Le tableau I indique la concentration en éléments de chacune des solutions pour les six étalons de la série.

On évapore lentement le chloroforme et l'eau sous une lampe à infra-rouge et l'on porte ensuite 24 heures à l'étuve avant d'effectuer une ultime homogénéisation au mortier pendant 30 minutes.

Le témoin qui ne renferme pas d'éléments servira d'une part à détecter les impuretés éventuelles de la matrice analytique et d'autre part à diluer, si besoin est, les échantillons dont la concentration dépasse les limites de la gamme étalon.

Les mélanges étalons et le témoin sont alors prêts à être mis en électrodes.

C. — PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Après évaporation complète des fractions chloroformiques au Rotavapor, le résidu sec est repris par 10 ml de chloroforme. Cette solution est déposée sur 0,2 g de poudre tampon-standard étalée au fond d'une capsule en pyrex préalablement tarée.

Le solvant est évaporé sous une lampe à infra-rouge et la dessiccation est achevée par un séjour de 24 heures au dessiccateur. Le poids de l'échantillon est alors déterminé : s'il est inférieur à 0,2 g, de l'oxine est rajoutée ; par contre s'il est supérieur à 0,2 g, de la poudre tampon-standard est rajoutée, de façon à obtenir dans les deux cas, comme pour les étalons, des mélanges contenant 50 % de poudre standard et 50 % de fraction organique. L'échantillon est alors broyé et homogénéisé avant d'être introduit en électrodes.

III. — Paramètres instrumentaux

Après flambage des électrodes au bec Bunsen, on enregistre successivement sur une même plaque deux séries de spectres contenant chacune :

- le spectre du témoin ;
- les spectres de quatre étalons formant une gamme variable selon la teneur de l'extrait en éléments à doser :
 - une gamme de 10 à 50 $\mu\text{g/g}$ des divers éléments et de 1 à 5 $\mu\text{g/g}$ de cuivre et d'argent ;
 - ou une gamme de 40 à 100 $\mu\text{g/g}$ des divers éléments et de 4 à 10 $\mu\text{g/g}$ de cuivre et d'argent.

L'enregistrement des spectres est effectué dans les conditions fixées précédemment (chapitre III, paragraphe 2), à savoir :

- cratère de 5×4 mm ;
- contre-électrode de 3 mm de diamètre ;
- entrode de 2 mm ;
- arc continu de 13 à 14 ampères ;
- fente de 10 μm et filtre à trois échelons ;
- pose de 30 secondes sans préflambage ;
- plaque Kodak B₁₀.

Pour chaque élément, une courbe de travail est tracée et permet de calculer la quantité d'élément contenue dans l'extrait, qui est rapportée ensuite au litre d'échantillon d'eau minérale.

IV. — Résultats

L'examen du tableau des résultats (tableau II) appelle les remarques suivantes :

1°) *Cuivre*. — La teneur des eaux de Vichy en cet élément, déterminée par spectrographie, s'avère supérieure à celle publiée par Accoyer (référence 1, chapitre II, première partie).

En ce qui concerne les eaux de Saint-Yorre, on note des concentrations variables de cuivre mais plus élevées en général que dans les eaux des autres stations. La forte teneur en cuivre est sans rapport avec le matériel de forage ; en effet la source Univers qui renferme 176 $\mu\text{g/l}$ de cet élément est équipée avec des tubes de forage en plastique. Par ailleurs il ne nous a pas été possible d'établir de relation entre les teneurs en cuivre et la position géographique des captages.

2°) *Plomb, argent*. — Les eaux de type bicarbonaté présentent d'une façon générale des concentrations en plomb plus élevées que celles rencontrées dans les eaux de type oligométalliques, alors que celles de l'argent restent voisines.

3°) *Etain*. — L'étain qui prouve l'origine profonde des eaux est également très variable d'une source à l'autre et apparemment sans rapport avec sa minéralisation totale.

4°) *Molybdène et vanadium*. — Il convient de signaler enfin le taux particulièrement élevé du molybdène de la source Fenestre à La Bourboule, de même que celui du vanadium dans l'eau de la source Clairvic.

TABLEAU II

Sources	Résidu en g/l	Ag en $\mu\text{g/l}$	Cu en $\mu\text{g/l}$	Mo en $\mu\text{g/l}$	Ni en $\mu\text{g/l}$	Pb en $\mu\text{g/l}$	Sn en $\mu\text{g/l}$	V en $\mu\text{g/l}$
SAINT-YORRE :								
Des Souverains . . .	2,3339	2	109	N. D.	< 2	20	3	N. D.
Saint-Blaise . . .	2,3942	2	156	N. D.	< 2	18	5	N. D.
Larbaud VI . . .	3,1015	4	243	N. D.	< 2	14	1	N. D.
Nouvelle Parmentier	3,3492	2	154	N. D.	< 2	21	< 1	N. D.
Grande Source . . .	3,4401	3	160	N. D.	< 2	25	< 1	N. D.
Docks . . .	3,5084	6	90	N. D.	< 2	7	< 1	N. D.
Légère . . .	3,9855	2	82	N. D.	< 2	6	< 1	N. D.
Nouvelle Source								
Saint-Louis . . .	4,1864	3	80	N. D.	< 2	15	< 1	N. D.
Clément-François . .	4,2114	5	44	N. D.	< 2	8	< 1	N. D.
Efficace . . .	4,2490	11	120	N. D.	< 2	22	2	N. D.
Gilbert . . .	4,5691	9	98	N. D.	N. D.	37	1	N. D.
Univers . . .	4,5707	12	176	N. D.	N. D.	40	7	N. D.
Saint-Ange . . .	4,6524	3	43	N. D.	< 2	10	2	N. D.
Docteur . . .	4,6772	8	110	N. D.	< 2	22	1	N. D.
Sans Rivale . . .	4,7918	6	20	N. D.	< 2	11	< 1	N. D.
Suprême Mercédès . .	4,9417	7	176	N. D.	< 2	20	5	N. D.
Bonne Mère . . .	4,9442	6	170	N. D.	< 2	56	2	N. D.
Capiteuse . . .	5,0340	12	125	N. D.	< 2	24	1	N. D.
Eaux Vives . . .	5,0476	6	65	N. D.	< 2	13	1	N. D.
Léon Gambetta . .	5,0936	3	118	N. D.	< 2	17,80	< 1	N. D.
La Jade . . .	5,4667	8	> 500	N. D.	< 2	56	14	N. D.
Alphonsine . . .	5,5166	5	102	N. D.	< 2	41	1	N. D.
Denise . . .	5,5622	5	80	N. D.	< 2	48	3	N. D.

N. D. : non détecté.

TABLEAU II (suite)

Sources	Résidu en g/l	Ag en $\mu\text{g/l}$	Cu en $\mu\text{g/l}$	Mo en $\mu\text{g/l}$	Ni en $\mu\text{g/l}$	Pb en $\mu\text{g/l}$	Sn en $\mu\text{g/l}$	V en $\mu\text{g/l}$
VICHY :								
Grande-Grille . . .	5,0330	5	35	N. D.	N. D.	20	3	N. D.
Chomel	5,0530	4	80	N. D.	N. D.	12	4	N. D.
Hôpital	5,1500	5	38	N. D.	N. D.	21	2	N. D.
SAINT-NECTAIRE :								
Cornadore	4,5020	4	28	N. D.	N. D.	11	5	N. D.
ROYAT :								
César	1,4860	5	38	N. D.	< 2	22	< 1	N. D.
CHATEL-GUYON :								
Carnot	6,0204	14	37	N. D.	N. D.	9	< 1	N. D.
CHATEAUNEUF- LES-BAINS :								
Petit-Rocher . . .	2,3446	5	26	N. D.	N. D.	14	2	N. D.
Clares-Fontaines . .	2,7984	5	36	N. D.	< 2	6	< 1	N. D.
LA BOURBOULE :								
Fenestre	0,3940	7	36	36	N. D.	5	< 1	N. D.
VOLVIC :								
Clairvic	0,1102	3	10	2	N. D.	4	N. D.	17
LA PRUGNE :								
La Bonne Fontaine .	0,0277	3	5	< 2	N. D.	5	N. D.	N. D.

N. D. : non détecté.

CONCLUSIONS

CONCLUSIONS

La première partie de notre travail à la fois théorique et bibliographique comprend deux chapitres :

Dans le chapitre I, nous décrivons l'appareillage ainsi que les méthodes utilisées pour l'exploitation des spectres en analyse qualitative et quantitative.

Le chapitre II constitue une mise au point bibliographique des travaux effectués sur les éléments traces des eaux minérales et principalement des eaux minérales françaises.

Dans les deux parties suivantes sont exposées nos recherches expérimentales consacrées à l'adaptation de la méthode spectrographique à l'analyse des éléments traces des eaux minérales.

La seconde partie traite de l'étude spectrographique des éléments traces sans séparation préalable et comprend trois chapitres.

Au chapitre I sont envisagés les différents problèmes de pertes ou de contaminations au cours de la conservation et de la concentration des échantillons.

Les résultats de l'analyse qualitative rapportés au chapitre II, nous ont permis de sélectionner les éléments à doser.

Nous décrivons au chapitre III une méthode d'étude quantitative du manganèse, seul élément dont la détermination peut être réalisée sans séparation préalable.

La troisième et dernière partie qui comprend quatre chapitres, est consacrée à l'étude prospective des procédés d'isolement des éléments traces et à la mise au point d'une méthode d'extraction adaptée à l'examen spectrographique ultérieur.

De l'inventaire des méthodes générales de séparation, exposé au chapitre I, nous avons retenu essentiellement deux méthodes : l'échange d'ions et l'extraction par solvant.

Quelques essais de séparation des éléments traces sur échangeurs cationiques décrits au chapitre II ne nous ayant pas donné entière satisfaction, nous avons finalement porté notre choix sur l'extraction par solvant.

La mise au point d'une méthode de dosage des éléments traces après leur extraction fait l'objet du chapitre III, où sont exposés d'une part le procédé d'extraction proprement dit, et d'autre part son adaptation à la technique spectrographique sans minéralisation préalable des extraits obtenus. Le contrôle de la validité de la méthode nous a conduit à étudier plus particulièrement les multiples sources de contamination possible et spécialement les nombreux réactifs utilisés. Si la sensibilité de cette méthode permet de doser le cuivre, l'argent, le plomb, l'étain, le vanadium, le nickel et le molybdène, à des concentrations pouvant atteindre $2\text{ }\mu\text{g}$ par litre, elle présente par contre l'inconvénient d'exclure le germanium et le beryllium dont l'extraction ne peut être obtenue par la méthode employée.

Les nombreux problèmes posés par l'analyse des éléments traces et leur faible concentration dans les eaux minérales expliquent, semble-t-il, la rareté des résultats publiés jusqu'à ce jour.

Plus qu'à la composition oligométallique en effet, on s'attache le plus souvent à la teneur en éléments dominants, c'est-à-dire à la minéralisation. On s'accorde pourtant à reconnaître aux éléments traces des eaux minérales une importance particulière en biologie comme en géologie. Miholic a souligné à ce sujet que deux eaux de minéralisation identique n'avaient pas forcément la même composition en éléments traces et il attribue à celle-ci, qu'il appelle « métallisation », les différences de propriétés thérapeutiques établies empiriquement. Ce même auteur montre par ailleurs que la composition en éléments traces d'une eau minérale est tout à fait indépendante du type auquel elle appartient. D'après lui, elle dépendrait plutôt de la structure tectonique du sous-sol et traduirait un phénomène plus général alors que la minéralisation présenterait un caractère essentiellement local. Il fait ressortir notamment que la présence d'étain, métal d'origine profonde, dans les eaux de Vichy et Kissingen, est la preuve de leur même origine hercynienne. Une connaissance plus approfondie de l'état des éléments traces dans les eaux minérales (forme ionique ou colloïdale) et des variations de leurs concentrations au cours du temps, apporterait vraisemblablement de précieux renseignements tant en biologie qu'en géologie, sciences étroitement associées dans l'étude des eaux minérales.

Proposition donnée par la Faculté

L'analyse par activation neutronique :
applications aux éléments traces des eaux

Vu et approuvé.

Clermont-Ferrand, le 25 février 1970.

Le Président du Jury :

Vu et permis d'imprimer
n° Ph 1/70.

Clermont-Ferrand, le 25 février 1970.

Le Doyen :

